

THÈSES

présentées

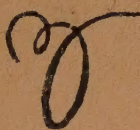
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR - INGENIEUR

par

André CHALONY



1^{ère} THESE : Etude générale de l'échange d'ions

2^{ème} THESE : *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 7 Décembre 1964 devant la Commission d'Examen

M. DUNOYER

Président

M. COLLET

M. GRAFF

} Examinateurs

THÈSES

présentées

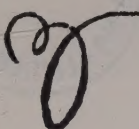
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR - INGENIEUR

par

André CHALONY



1^{ère} THESE : Etude générale de l'échange d'ions

2^{ème} THESE : *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 7 Décembre 1964 devant la Commission d'Examen

M. DUNOYER

Président

M. COLLET

M. GRAFF

} Examinateurs

UNIVERSITE de NANTES

FACULTE des SCIENCES

Doyen

M. BRILLOUET

Assesseur

M. PIRONNEAU

Professeurs Titulaires

MM. BRILLOUET

Mathématiques

PAUC

"

PETRESCU

"

RAFFIN

"

PIRONNEAU

Mécanique

RAVILLY

"

BOULLOUD

Physique

COLLET

"

DUNOYER

Chimie

GRAFF

"

VAUGIEN

Biologie Animale

GARRIGUES

Biologie Végétale

Mlle DEBRAUX

" "

M. GOURINARD

Géologie

Professeurs et Maîtres de Conférences

MM. MOLINARO

Mathématiques

VAILLANT

"

VIVIER

"

BALQUET

Mécanique

AVIGNON

Physique

GOUREAUX

"

LASKAR

"

LERMUSIAUX

"

MEZENCEV

"

MINN

"

MOUTON

"

JOLIVET

Chimie

GOBIN

"

QUINIOU

"

ROUXEL

"

WOJTKOWIAK

"

PIERI

Biologie Animale

SELLIER

" "

DUPONT

Biologie Végétale

OTTMANN

Géologie

FORESTIER

"

Secrétaire

M. PAILLET

Réalisé dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, ce travail a pu être mené à terme avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous remercions Monsieur le Professeur EPELBOIN d'avoir assumé le parrainage de nos recherches auprès de cet organisme.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Recteur SCHMITT pour l'intérêt constant qu'il a manifesté à l'exécution de ce travail et pour l'aide et les conseils qu'il nous a prodigués.

Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur DUNOYER qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury de soutenance. A MM. les Professeurs COLLET et GRAFF, nous exprimons toute notre gratitude.

Que les industriels et que tous ceux qui, par leurs encouragements et par leur aide, ont contribué à la préparation et à l'élaboration de cette étude, veuillent bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

=====

	Pages
INTRODUCTION	1
TECHNIQUE DES DOSAGES	9
ESSAIS D'ECHANGE SUR COLONNES	15
ESSAIS D'ECHANGE SUR ECHANTILLONS	23
Etude de la granulométrie de la résine	24
Etude expérimentale de l'échange	31
Etude théorique de l'échange	37
DEGRADATION DU POUVOIR D'ECHANGE	57
Empoisonnement des résines anioniques	58
Salissement des résines cationiques	73
Leakage à travers les échangeurs cationiques	79
STRUCTURE PHYSIQUE DE LA RESINE ECHANGEUSE D'IONS ...	85
Microscopie optique	86
Microscopie électronique	90
LA TOURBE , ECHANGEUR DE CATIONS	95
Echange cationique sur la tourbe	99
Importance des acides humiques dans l'échange	106
Dosage des éléments minéraux dans la tourbe à l'état naturel	111
REFERENCES	115
ANNEXE	119

I N T R O D U C T I O N

Découvert il y a un siècle, le phénomène d'échange ionique a été l'objet de nombreuses recherches et a reçu de multiples applications industrielles.

En 1848, Thompson [1] mit en évidence l'échange des ions ammonium et des ions calcium et magnésium sur une colonne de terre argileuse. En partant de cette observation, Thomas Way [2] généralisa le phénomène et réussit à identifier le rôle actif joué dans l'échange ionique par l'alumino-silicate de sodium contenu dans la terre.

C'est en 1908 que Gans [3] obtint des zéolithes artificiels amorphes - qui ne sont autres que des alumino-silicates hydratés - doués d'un pouvoir d'échange suffisant pour être utilisés industriellement dans l'adoucissement des eaux.

Mais le véritable essor industriel de l'échange ionique ne date que de quelques dizaines d'années. Ce n'est en effet que depuis 1930 que sont fabriquées les résines synthétiques, dont l'utilisation industrielle s'est développée très rapidement.

Ces résines sont de 2 types:

- les résines échangeuses de cations pouvant être faiblement acides (résines carboxyliques) ou fortement acides (résines sulfoniques) . En contact avec l'eau, elles

renferment dans leur structure chimique des ions Na^+ ou H^+ qui peuvent être déplacés par d'autres cations (Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , ...).

- les résines échangeuses d'anions pouvant être faiblement basiques (résines du type amine quaternaire) ou fortement basiques (résines du type polyamine). Leur structure possède des atomes de Cl, ionisables dans l'eau et pouvant être substitués par des anions F^- , Br^- , I^- , SO_4^{--} , NO_3^- , CO_3^{--} , OH^- , ...

Aujourd'hui, les échangeurs d'ions sont utilisés dans de très nombreux domaines. Citons entre autres :

- la production d'eau entièrement déminéralisée (eau d'alimentation des chaudières ...)

- les industries chimiques : préparation et purification de la glycérine ; colles ; plastiques ; accumulateurs ; produits photographiques ; explosifs ; papiers ...

- l'industrie textile (désuintage, dégraissage, blanchiment, teinture, ...)

- l'industrie alimentaire (sucreries, brasseries, huileries, conserveries, distilleries, ...)

- l'industrie pharmaceutique (préparation de nombreux produits pharmaceutiques tels que les vitamines, les antibiotiques, les hormones, ...)

- la purification et la récupération de certains métaux (chrome, cuivre, plomb, étain, or, terres rares, ...)

- le traitement des eaux usées (extraction des isotopes radioactifs,...)

- en médecine, dans le traitement de certaines maladies, telles que les ulcères.

Notons qu'en France, le Conseil de l'Hygiène interdit l'emploi des résines synthétiques pour le traitement de l'eau potable. Seuls, les échangeurs minéraux (zéolithes, permutites) sont autorisés.

Il est également à noter que de nombreux composés naturels, minéraux ou organiques, possèdent les propriétés d'échange ionique. C'est ainsi que les tourbes, les argiles, les silicates, certains phosphates, l'alumine, le chlorure d'argent, le sulfate de baryum, les humates, la cellulose peuvent échanger, dans des conditions déterminées, certains ions.

Jusqu'à présent, le mécanisme d'échange ionique demeure assez mal expliqué. De nombreuses théories, basées soit sur les équations de la diffusion ionique, soit sur les énergies thermodynamiques mises en jeu, ont été élaborées, mais toutes s'avèrent insuffisantes et ne peuvent s'appliquer de façon satisfaisante qu'à des cas particuliers.

C'est ainsi qu'en Allemagne, Helfferich [4] a pu calculer dans quelques cas les coefficients d'autodiffusion

des ions, tandis que Dickel [5] a établi des formules permettant de déterminer les coefficients d'activités ioniques ainsi que l'entropie et l'enthalpie pour plusieurs équilibres d'échange. En U. R. S. S., Todes et Rachinskij [6] ont élaboré une étude cinétique de l'échange, en analysant l'équation différentielle théorique établie à partir des équations de diffusion. Des travaux analogues ont été poursuivis aux USA, notamment par Plesset et Franklin [7].

En réalité, l'étude du mécanisme d'échange est très complexe, en raison de la multiplicité des facteurs devant être pris en considération. Nous pouvons citer en particulier :

- la nature de la résine échangeuse
- le calibrage des grains de résine
- l'état initial de la résine
- la nature des ions échangés
- la concentration des solutions en contact avec la résine
- l'influence de la température
- la présence, dans les solutions, de certaines substances (notamment des matières organiques) non échangeables mais pouvant détruire partiellement la structure physico-chimique de la résine.

D'autre part, le développement de la production industrielle et l'élargissement du domaine d'utilisation des échangeurs d'ions posent de nouveaux problèmes. Ainsi, les propriétés des résines échangeuses sont progressivement

altérées par les eaux très polluées; notamment, les eaux riches en nitrites, en matières organiques ou détergents, provoquent un empoisonnement ou un colmatage des résines, les rendant rapidement inutilisables. De même, la présence dans l'eau de certains sels, en particulier des sels de sodium en quantité importante, entraîne des fuites ioniques désignées sous le nom de "leakage".

L'étude que nous avons réalisée se divise en deux chapitres principaux. Un premier chapitre est consacré à l'échange ionique observé sur deux résines synthétiques, l'une cationique (le Dowex 50), l'autre anionique (l'Amberlite IRA-400). Le second chapitre consiste en une étude du pouvoir d'échange d'un type de composés naturels doués de propriétés d'échange ionique : les tourbes, dont deux variétés sont expérimentées.

Le tableau ci-après résume les différents domaines d'études et d'expérimentations :

A) - Etude de l'échange ionique sur résines synthétiques

1 - Echange réalisé à l'échelle semi-industrielle. Essais sur colonnes. Etude de la régénération.

11- Etude théorique de l'échange sur échantillons

1°) Etude granulométrique de la résine

2°) Etude théorique de la régénération.

Vitesses ioniques.

III - Etude systématique du colmatage et du leakage observés sur les résines échangeuses.

1°) Dégradation progressive de l'Amberlite IRA-400 par les solutions d'halogénures à différentes concentrations.

2°) Salissement du Dowex 50 par les matières organiques (acides humiques, tanins).

3°) Leakage. Explication des fuites de sodium observées sur colonnes industrielles.

IV - Essais de détermination de la structure physique des échangeurs d'ions. Utilisation du microscope optique et du microscope électronique.

B) - Etude du pouvoir d'échange de la tourbe

1 - Revue bibliographique

II - Essais d'échanges des cations calcium, magnésium, sodium, potassium et hydrogène sur deux variétés de tourbes.

1°) Tourbe de Brière (Loire Atlantique)

2°) Tourbe de Baupré (Manche).

Comparaison avec l'échange sur le Dowex 50.

III - Importance des acides humiques dans
l'échange.

IV - Composition à l'état naturel des tourbes
étudiées.

1°) Composition minérale, après carboni-
sation à 800° C.

2°) Détermination du calcium, du magné-
sium et du sodium échangeables.

TECHNIQUE DES DOSAGES

Les ions intervenant dans les échanges sont dosés de façon aussi précise que possible soit par spectrophotométrie, soit par méthodes chimiques. De plus, lorsque les mesures doivent être répétées un grand nombre de fois, par exemple pour suivre l'évolution d'un phénomène au cours du temps, la méthode de dosage adoptée devra être une méthode rapide.

Précision et rapidité, telles devront être les deux caractéristiques essentielles des dosages. Les mesures par comparaisons colorimétriques, rapides mais peu précises, seront rejetées ou ne seront considérées qu'à titre de première approximation.

DOSAGE DES IONS SODIUM ET POTASSIUM

Les ions Na^+ et K^+ sont dosés par spectrophotométrie de flamme. On utilise le spectrophotomètre Jobin et Yvon ; les solutions sont vaporisées dans la flamme d'un chalumeau à acétylène.

Les mesures sont réalisées dans deux domaines de sensibilités : pour des concentrations variant de 1 à 10 méq par litre (solutions de N/1000 à N/100) d'une part et d'autre part pour des concentrations de 10 à 100 méq/l (solutions de N/100 à N/10).

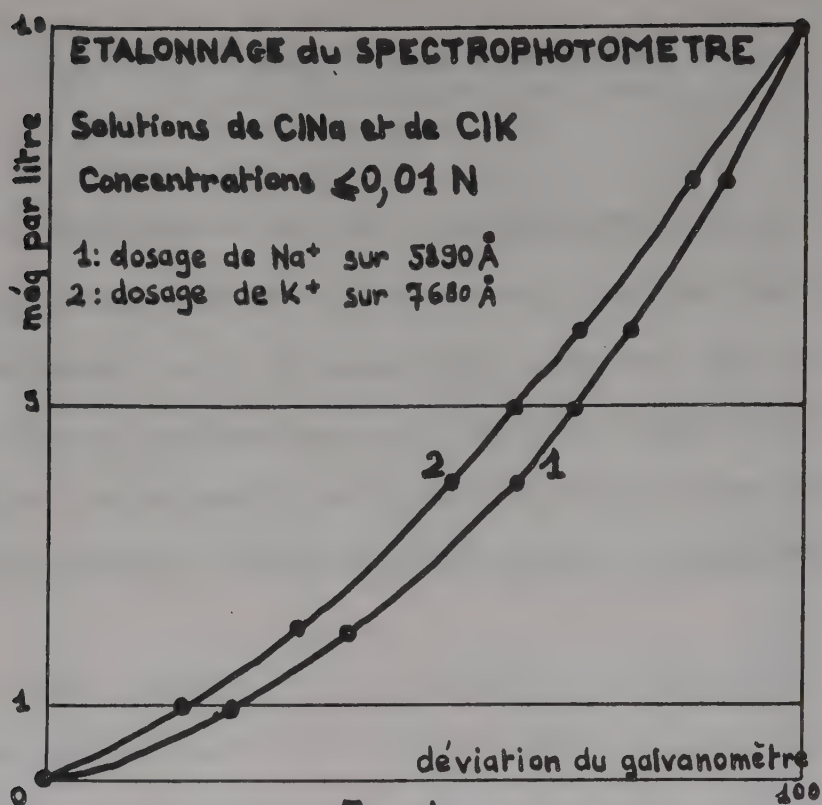


Fig. 1

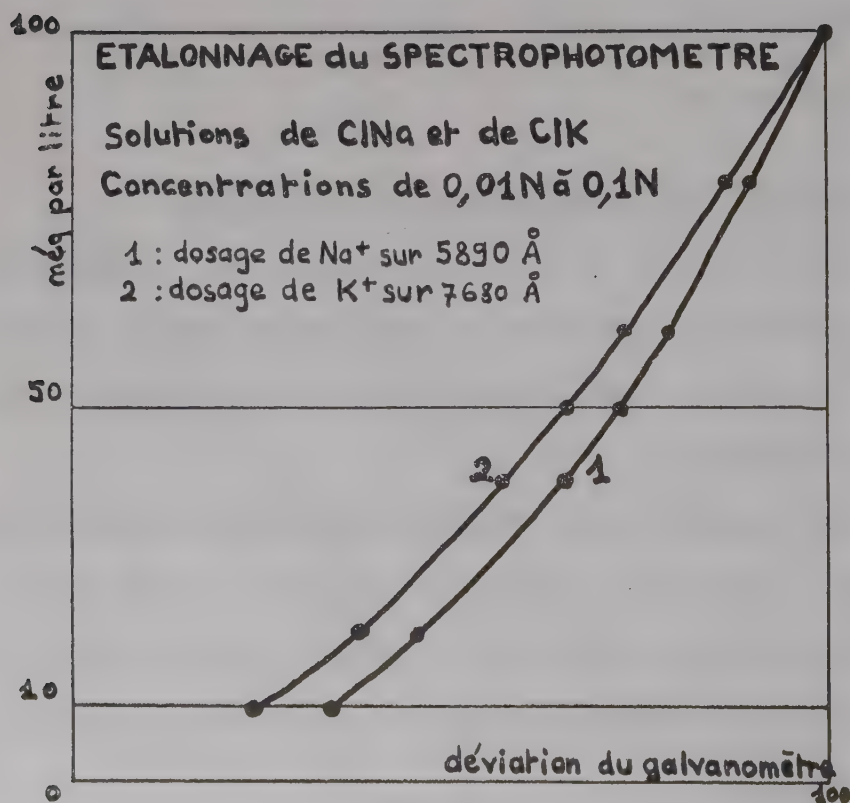


Fig. 2

Les figures(1) et (2) donnent les courbes d'étalonnage obtenues dans ces domaines d'utilisation.

Dans ces conditions, la stabilité de la déviation du galvanomètre permettant d'apprécier la demi-division, la précision sera de toute façon supérieure à 1/20.

Pour les concentrations en Na^+ ou K^+ supérieures à 100 méq/litre, les déviations du galvanomètre deviennent instables, si l'on opère par dosage direct ; il est préférable de diluer la solution de façon à effectuer la mesure dans le domaine indiqué par la figure(2) et de multiplier le résultat par le facteur de dilution correspondant.

DOSAGE DES IONS CALCIUM ET MAGNESIUM

Les ions Ca^{++} et Mg^{++} sont dosés par méthode complexométrique à l'aide du complexon **III**, en milieu tamponné.

L'étalonnage de la solution de complexon **III** est tel que 1 cm³ de la solution corresponde à 1 mg de Co_3Ca , soit à 1/50 méq Ca^{++} .

Lorsque les ions Ca^{++} et Mg^{++} ne sont pas mélangés, la fin du dosage est appréciée au moyen de l'ériochrome T comme indicateur, en milieu tamponné par une solution de ClNH_4 - NH_4OH - CNK.

Si les ions Ca^{++} et Mg^{++} sont mélangés, la concentration globale $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ est déterminée comme il est indiqué ci-dessus. La concentration en Ca^{++} est obtenue en utilisant le murexide comme indicateur, en milieu tamponné par

une solution de soude. La concentration en Mg^{++} est calculée comme différence des 2 mesures.

La précision des mesures par cette méthode est de l'ordre du 1/100, si on effectue un prélèvement convenable de la solution à doser.

DOSAGE DES IONS HYDROGENE

Les ions H^+ sont dosés par la soude décimale (4g de NaOH anhydre par litre) en présence de phtaléine de phénol comme indicateur coloré.

La précision de la mesure est de l'ordre du 1/100 lorsque l'ion H^+ appartient à un acide fort (ClH , SO_4H_2 , NO_3H , ...)

Les résultats peuvent être vérifiés au pH-mètre.

DOSAGE DES IONS OXHYDRYLE

Les ions OH^- sont dosés par l'acide chlorhydrique décimale (3,65g ClH par litre) en présence de phtaléine.

La précision de la mesure est d'environ 1/100

La méthode s'applique pour le dosage de la soude, de la potasse et des carbonates alcalins.

DOSAGE DES IONS HALOGENES

Les ions Cl^- , Br^- et I^- sont dosés par le nitrate d'argent en solution décimale (17g NO_3Ag par litre). Le dosage s'effectue en milieu neutre ou très légèrement acide (milieu faiblement acétique). En particulier, lorsqu'il s'agit de doser l'ion Cl^- contenu dans une solution de soude (solution de régénération des résines anioniques), il est

nécessaire au préalable de neutraliser la soude par l'acide acétique.

La précision de la mesure est de l'ordre du 1/50. La précision peut être augmentée en opérant par retour (ajouter un excès de NO_3Ag et doser cet excès par SCNK en présence d'alun de fer)

Quant à l'ion fluor F^- , il ne sera pas en général dosé directement mais déterminé par différence. Toutefois, la concentration en ions F^- pourra être vérifiée par méthode colorimétrique, en utilisant une solution d'oxychlorure de zirconium et d'alizarine monosulfonate de sodium en milieu chlorhydrique (réactif des fluorures).

DOSAGE DES MATIERES ORGANIQUES

Les matières organiques, notamment les acides humiques et les tanins, seront dosés globalement, à chaud, par oxydation au permanganate de potassium en solution N/80 (395 mg MnO_4K par litre). Le dosage se fait en milieu acide (milieu sulfurique).

Afin d'être facilement comparables, les résultats des dosages seront exprimés en milliéquivalents par litre. Toutefois, le degré français et le mg de calcium par litre pourront également être choisis comme unités. Les correspondances d'unités sont les suivantes:

$$1^{\circ}\text{F} = 0,2 \text{ méq/l} \quad (1 \text{ méq/l} = 5^{\circ}\text{F})$$

$$1 \text{ mg Ca}^{++}/\text{l} = 0,05 \text{ méq/l} \quad (1 \text{ méq/l} = 20 \text{ mg Ca}^{++}/\text{l})$$

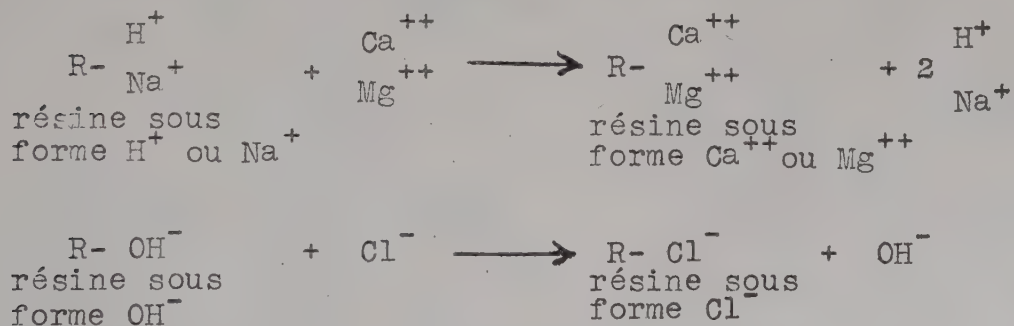
Quant aux matières organiques, celles-ci étant évaluées globalement, les concentrations seront exprimées conventionnellement en mg d'oxygène emorunté par litre de solution (mg O_2/l) au permanganate de potassium, Lorsque la solution contiendra une substance organique bien déterminée, la conversion en mg de substance par litre sera possible.

ESSAIS D'ECHANGE SUR COLONNES

L'utilisation industrielle des résines échangeuses se fait sous forme de colonnes filtrantes. Les résines cationiques et anioniques peuvent être en colonnes distinctes (lits séparés) ou mélangées en une colonne unique (mixed-bed). Pratiquement, le fonctionnement optimum des échangeurs est obtenu en utilisant deux lits séparés puis un lit mélangé.

Le "cycle d'échange" se fait en 4 étapes successives :

1 - la saturation (ou l'échange proprement dit ou encore l'adoucissement lorsqu'il s'agit des résines cationiques) : les résines sous forme H^+ ou Na^+ (échangeurs de cations) ou sous forme OH^- (échangeurs d'anions) retiennent les sels dissous dans l'eau, suivant :



2 - le lavage à contre-courant (détassement de la résine et dégazéification).

3 - la régénération : c'est l'opération inverse de la saturation ; la résine saturée est "régénérée" soit par une solution de ClH ou de ClNa (résine cationique), soit par une solution de NaOH ou de CO_3Na_2 (résine anionique).

4 - le rinçage (enlèvement de l'excès de la solution régénérante).

Le cycle d'échange est étudié pour deux résines : un échangeur de cations, le Dowex 50, et un échangeur d'anions, l'Amberlite IRA-400.

Conforme aux normes proposées par "The American Water Works Association" [8], l'appareil utilisé est constitué essentiellement d'un tube vertical, en verre, de diamètre extérieur 50 mm, de hauteur totale 1500 mm et pouvant être alimenté par le haut ou par le bas indifféremment. Les tubes d'alimentation et d'évacuation de l'effluent ont un diamètre uniforme de 6 mm et sont munis de robinets de verre permettant d'ouvrir ou de fermer à volonté les différents circuits (fig.3).

La résine étudiée est versée lentement dans le tube d'essai préalablement à moitié rempli d'eau distillée ; saturée d'eau et

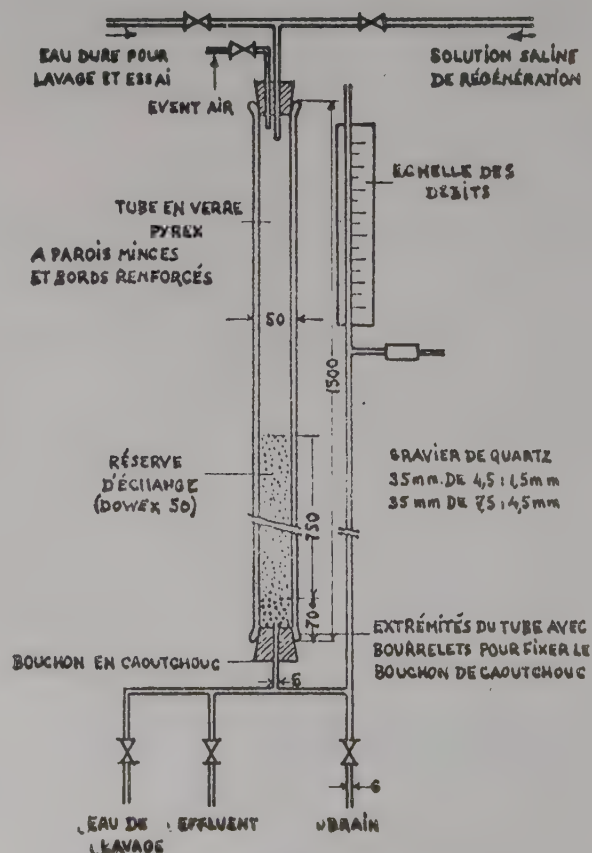


Fig. 3
Tubo normalisé pour essais d'échangeurs.
(D'après American Water Works Association, Journ. may 1949.)

non tassée, la résine forme un lit de 750 mm de hauteur, surmonté d'environ 500 mm d'eau. Le lit échangeur repose sur une couche de 70 mm de graviers ; une faible épaisseur de laine de verre (environ 10 mm) évite le passage de grains de résine dans l'effluent.

La saturation et la régénération de la résine sont réalisées par courant descendant et avec des débits respectifs de 15 l/heure et de 1 l/heure. Le lavage par un courant ascensionnel (eau de la ville, sous pression) doit assurer une expansion d'environ 50% du lit échangeur, afin d'éliminer l'air accumulé dans le lit durant le cycle d'échange et de détasser la résine. Le rinçage est obtenu par écoulement gravitaire d'eau bipermutée, au débit de régénération (1 l/heure) et est arrêté lorsque la composition de l'effluent indique une teneur de l'ion de saturation inférieure à 0,5 méq par litre.

Les débits utilisés sont repérés sur une échelle de débit, obtenue par la mesure, pour différentes vitesses d'écoulement, de la perte de charge à travers le lit échangeur.

Le Dowex 50 est essayé en "cycle Na" (régénération par ClNa 15%) et l'Amberlite IRA-400 en "cycle OH" (régénération par NaOH 5%). La saturation des résines est réalisée par une solution de chlorure de calcium $\frac{N}{50}$ (100°F ou 20 méq/litre). Les figures(4) et (5) représentent les cycles d'échange obtenus.

Fig. 4. CYCLE D'ECHANGE de la RESINE ECHANGEUSE de CATIONS : DOWEX 50

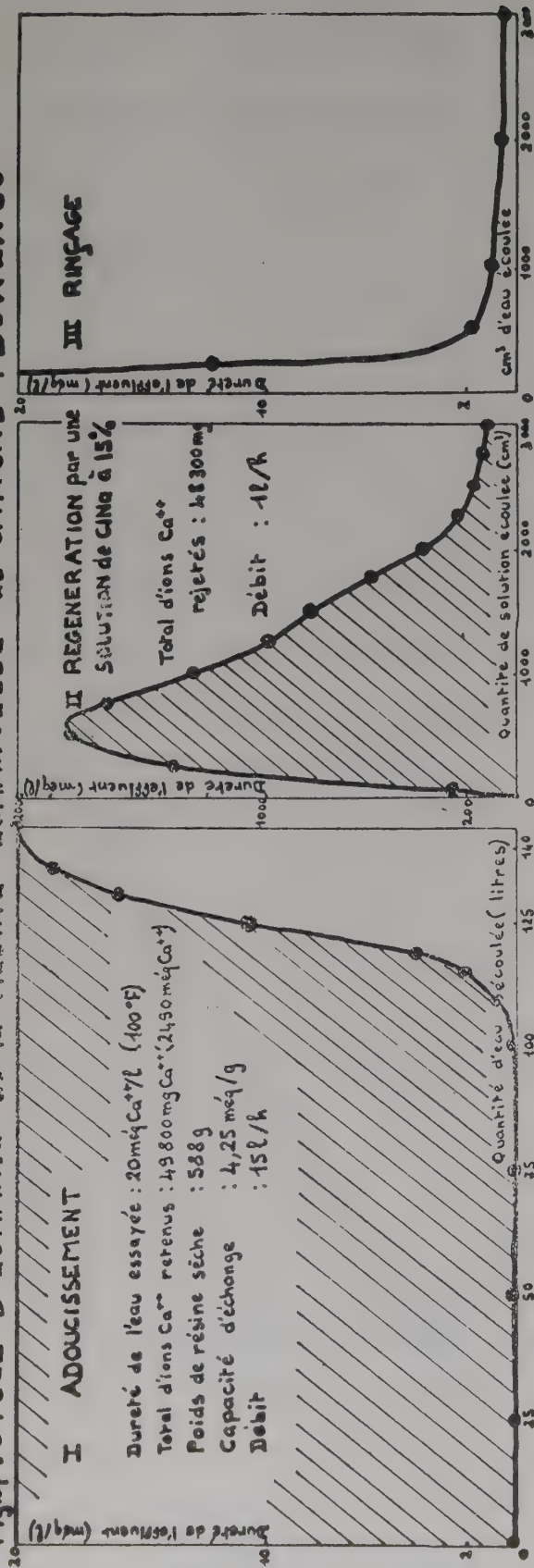
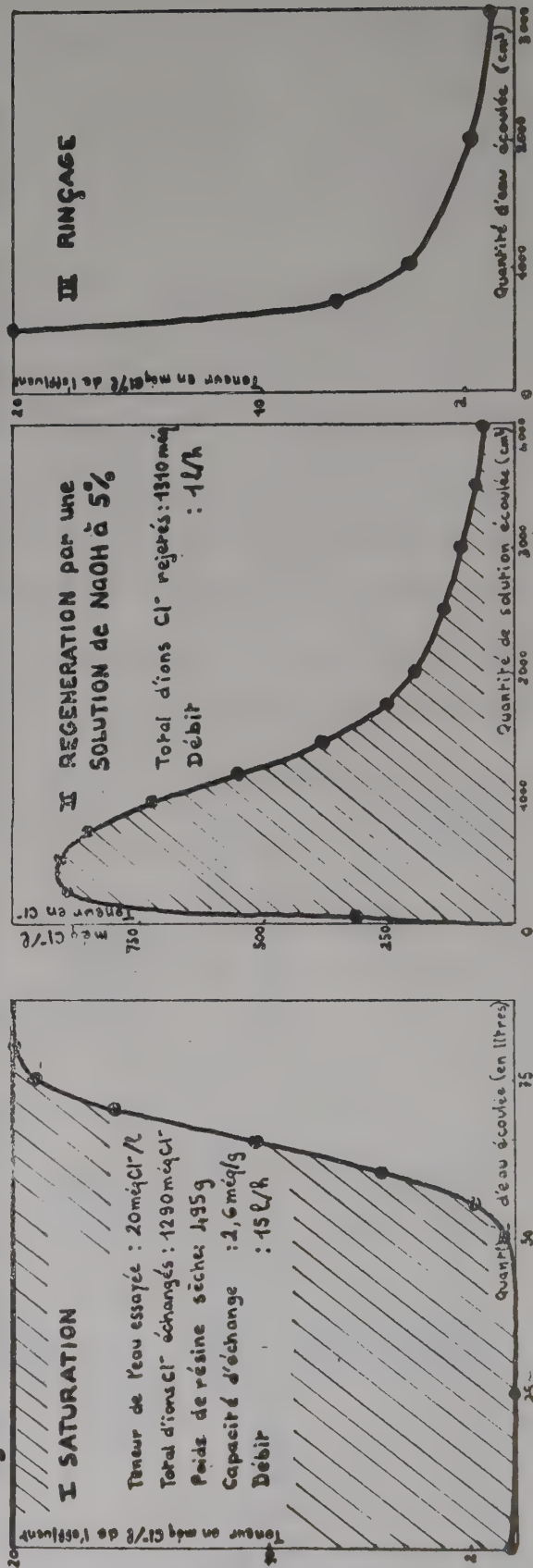


Fig. 5. CYCLE D'ECHANGE de la RESINE ECHANGEUSE D'ANIONS : AMBERLITE IRA 400



La capacité totale d'échange de chaque résine peut alors être déterminée par la mesure de l'aire hachurée, au-dessus de la courbe d'échange. Elle doit être retrouvée par la mesure de l'aire hachurée, au-dessous de la courbe de régénération, si la régénération est complète. Les capacités d'échange, rapportées au gramme de résine sèche, ainsi déterminées, sont :

Dowex 50 : 4,25 méq Ca^{++}/g (85 mg Ca^{++}/g)

Amberlite IRA-400 : 2,6 méq Cl^{-}/g (93 mg Cl^{-}/g)

IMPORTANCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION DE REGENERATION

Il est intéressant de comparer l'efficacité de la régénération pour différentes concentrations de la solution régénérante.

Les essais sont réalisés sur le Dowex 50 dont la régénération en cycle Na s'effectue fréquemment dans l'industrie par des solutions de ClNa à 5, 10, ou 15 % indifféremment.

Les courbes de régénération (fig.6) montrent que l'écoulement à travers la résine échangeuse, saturée au préalable par Ca^{++} , de 500 g de chlorure de sodium en solutions à 5, 10 et 15 % rejettent respectivement 42500mg, 45920mg et 48300 mg de calcium. La capacité totale d'échange étant de 49800 mg de calcium, le taux de régénération est respectivement de :

85 % pour 500g ClNa en solution à 5 %
92 % pour 500g ClNa en solution à 10 %
97 % pour 500g ClNa en solution à 15 %

ESSAIS DE REGENERATION SUR COLONNES

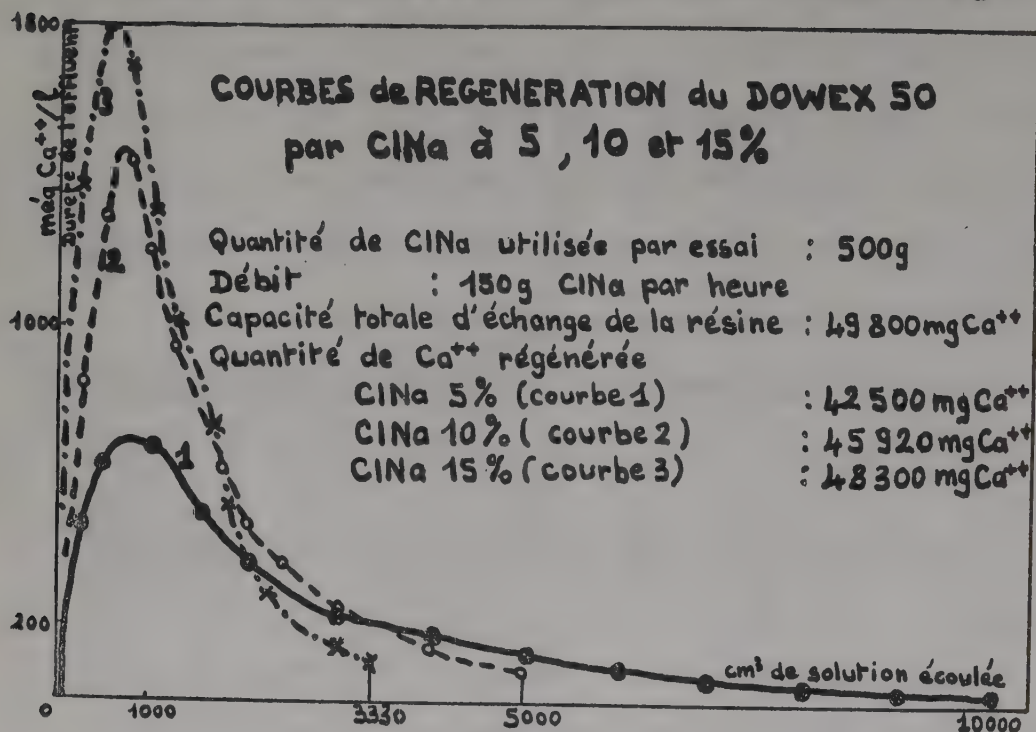


Fig. 6

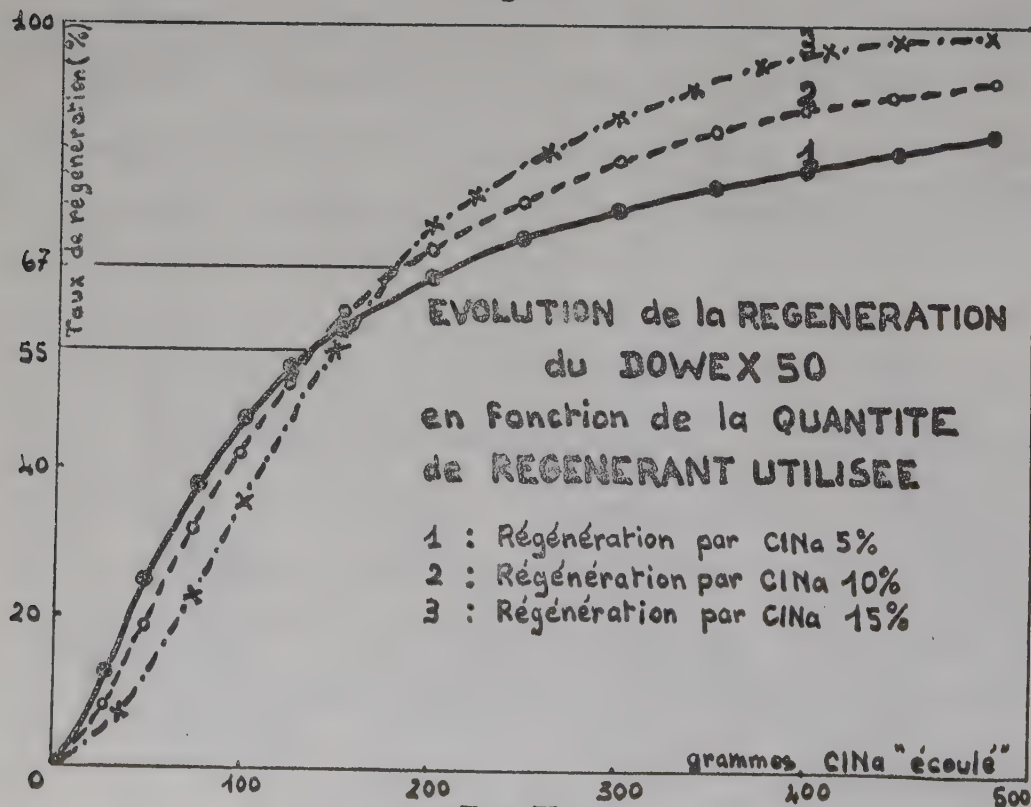


Fig. 7

Le taux de régénération de la résine augmente donc lorsque la concentration des solutions régénérantes croît de 5 à 15 %. La concentration de 15 % est la concentration limite utilisée dans l'industrie (au-delà, les solutions deviennent incrustantes)

Il est, d'autre part, intéressant de comparer les trois types de régénération lorsque celle-ci peut être moins poussée. Pour que cette comparaison soit possible, il faut se référer à un élément commun : on adoptera pour référence le nombre de grammes de chlorure de sodium écoulés. Le débit, évalué en grammes ClNa par unité de temps, est maintenu constant (150g ClNa/heure) durant les trois essais.

Les courbes de la figure(7) expriment en fonction de la quantité de ClNa ajouté la quantité de calcium rejeté par la résine : elles traduisent le "rendement" de l'opération

"régénération", le rendement de la régénération pouvant être défini à chaque instant par le rapport de la quantité d'ions Ca^{++} rejetés à la quantité d'ions Na^+ écoulés à l'instant considéré. Les courbes (fig.7) démontrent qu'il est préférable de régénérer le Dowex 50 par :

ClNa 5 % lorsque la régénération se fait à moins de 55 %
ClNa 10 % lorsque la régénération se fait entre 55 et 67%
ClNa 15 % lorsque la régénération est poussée au-delà de 67 %

En particulier, dans le troisième cas, les différences de "rendement" deviennent importantes. Par exemple, la régénération à 85 % de la résine est obtenue par :

500g ClNa à 5 %
350g ClNa à 10 %
280g ClNa à 15 %

Pratiquement, le taux de régénération de la résine sera arrêté en fonction des nécessités techniques : la régénération sera d'autant plus poussée que la qualité exigée pour l'eau sera rigoureuse. Une fois fixé le taux de régénération, il sera possible d'adopter la concentration optimum, c'est-à-dire la plus rentable, de la solution régénérante (courbes de la fig.7).

ESSAIS D'ECHANGE SUR ECHANTILLONS

ETUDE THEORIQUE DE L'ECHANGE

L'étude théorique de l'échange d'ions est difficile en raison de la multiplicité des facteurs devant entrer en ligne de compte. Des résultats intéressants concernant l'équilibre $H^+ \rightleftharpoons Na^+$ sur le Dowex 50 ont été obtenus notamment par Gilliland et Baddour [9], tandis qu'une théorie générale de la cinétique diffusionnelle est réalisée par Todes et Rachinskij [6].

Par l'étude expérimentale, puis théorique, de différents équilibres d'échange, nous avons voulu faire ressortir l'importance du calibrage des grains de résine. La résine utilisée est le Dowex 50, qui a l'avantage de se présenter sous forme de grains sphériques et dont la capacité totale d'échange est indépendante du cation de saturation.

Les essais sont effectués sur de petits échantillons correspondant à 10 grammes de résine totalement desséchée. Chaque échantillon est formé de grains dont le diamètre est compris entre deux limites fixes et dont on calcule le diamètre moyen, suivant la méthode proposée ci-après.

Plusieurs types d'équilibres d'échange sont envisagés. L'étude théorique de l'évolution de l'équilibre au cours du temps et en fonction des diamètres des grains, permet de fixer un ordre de grandeur à la vitesse d'interdiffusion des ions dans la masse de la résine.

REPARTITION GRANULOMETRIQUE DU DOWEX 50
=====

Après avoir subi une déshydratation partielle (sé-
chage à l'air), le Dowex 50, sous sa forme commerciale
(forme Na^+), est tamisé ; les grains de résine dont le dia-
mètre est compris entre deux diamètres de vides de maille
successifs seront utilisés pour la préparation des différents
échantillons.

Il est à noter qu'une déshydratation totale de la
résine est à proscrire avant utilisation de celle-ci, afin
d'éviter une désagrégation partielle des grains lors de la
réhydratation : pratiquement, la résine prélevée contient
20 % de sa masse en eau.

La répartition des grains suivant les diamètres est
exprimée par la courbe de la figure(8). La dérivation de la
courbe donne la densité de probabilité (fig.9), c'est-à-dire
la probabilité de rencontrer un grain de diamètre déterminé :
cette dernière courbe (fig.9) sera la base de l'étude détaill-
lée de la granulométrie de la résine.

Expressions théoriques du diamètre moyen

1) Au voisinage du maximum, on peut assimiler la
courbe de densité de probabilité (fig.9) à une courbe de
Gauss (courbe en cloche), dont l'équation est de la forme :

$$f(d) = k' \cdot e^{-k (d_{\max} - d)^2} \quad (1)$$

d désignant le diamètre du grain considéré et $d_{\max}$ le dia-
mètre du grain le plus probable. k et k' sont 2 constantes.

ETUDE GRANULOMETRIQUE DU DOWEX 50

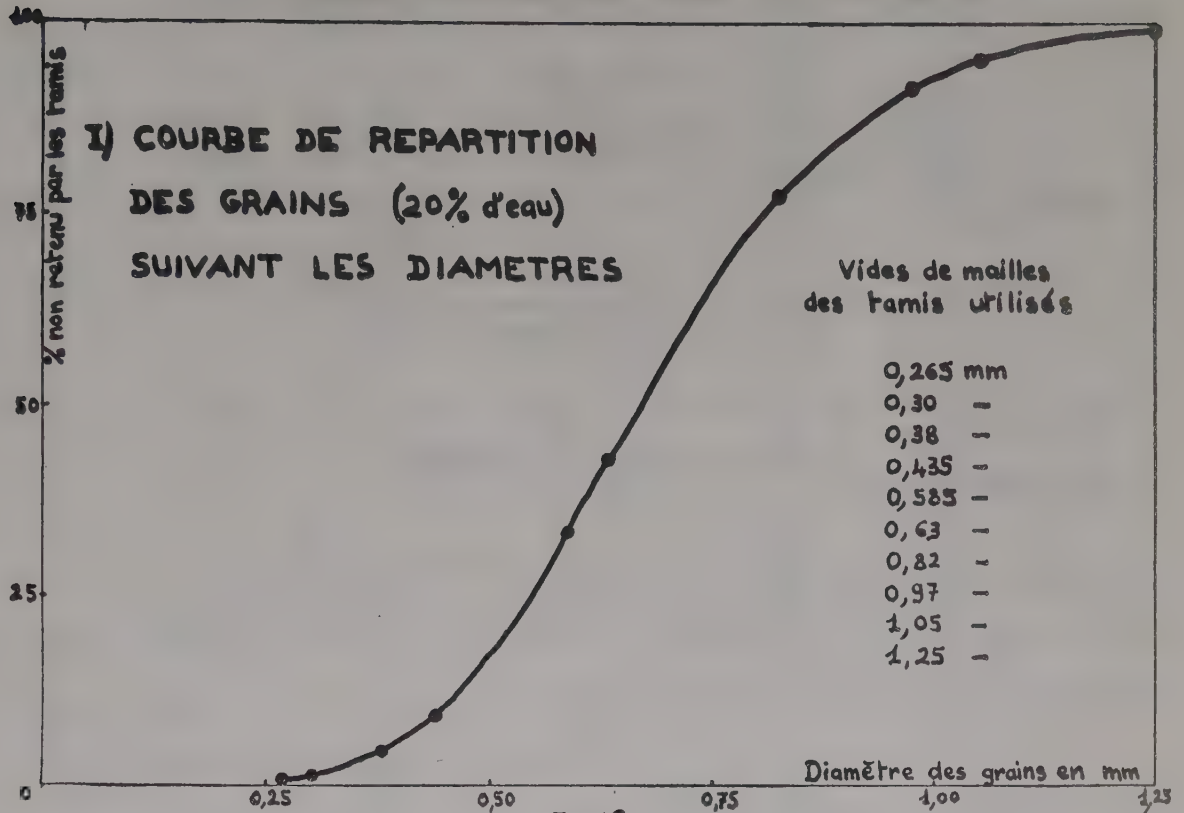


Fig. 8

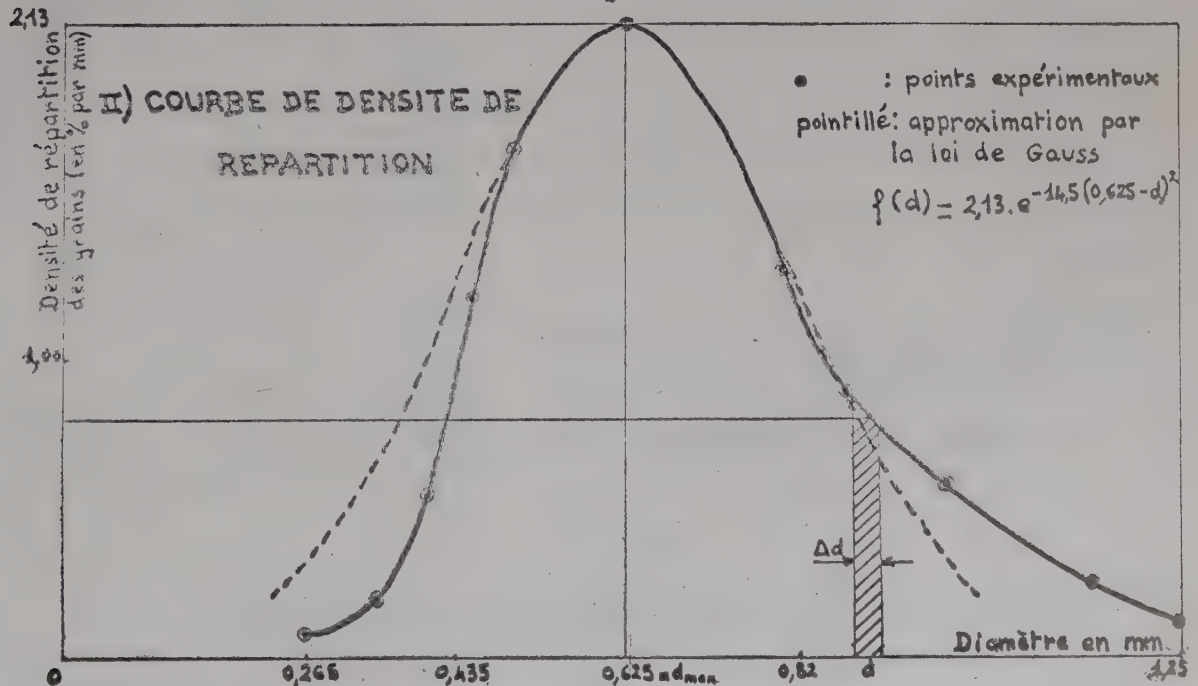


Fig. 9

Le diamètre moyen des grains dont les diamètres sont compris entre d_1 et d_2 , est donné par la formule :

$$d_{\text{moy}} = \frac{\int_{d_1}^{d_2} d \cdot f(d) \, dd}{\int_{d_1}^{d_2} f(d) \, dd} \quad (2)$$

soit

$$d_{\text{moy}} = \frac{\int_{d_1}^{d_2} k' \cdot d \cdot e^{-k(d_{\text{max}} - d)^2} \, dd}{\int_{d_1}^{d_2} k' \cdot e^{-k(d_{\text{max}} - d)^2} \, dd}$$

en posant

$$D = d_{\text{max}} - d \quad \text{d'où} \quad dD = -dd$$

on peut écrire

$$\begin{aligned} d_{\text{moy}} &= \frac{-\int_{D_1}^{D_2} k' \cdot (d_{\text{max}} - D) \cdot e^{-kD^2} \, dD}{-\int_{D_1}^{D_2} k' \cdot e^{-kD^2} \, dD} \\ &= \frac{\int_{D_1}^{D_2} d_{\text{max}} \cdot e^{-kD^2} \, dD}{\int_{D_1}^{D_2} e^{-kD^2} \, dD} - \frac{\int_{D_1}^{D_2} D \cdot e^{-kD^2} \, dD}{\int_{D_1}^{D_2} e^{-kD^2} \, dD} \end{aligned}$$

ou

$$d_{\text{moy}} = d_{\text{max}} - D_{\text{moy}} \quad (3)$$

Le calcul du diamètre moyen est ainsi ramené au calcul de D_{moy} .

Or :

$$\begin{aligned} D_{\text{moy}} &= \frac{\int_{D_1}^{D_2} D \cdot e^{-kD^2} \, dD}{\int_{D_1}^{D_2} e^{-kD^2} \, dD} = -\frac{\int_{D_1}^{D_2} \frac{1}{2k} \, d(e^{-kD^2})}{\int_{D_1}^{D_2} e^{-kD^2} \, dD} \\ &= \frac{\frac{1}{2k} \left[e^{-kD^2} \right]_{D_2}^{D_1}}{\int_{D_1}^{D_2} e^{-kD^2} \, dD} \end{aligned}$$

On posera:

$$kD^2 = \frac{t^2}{2} \quad \text{ou } t = \sqrt{2k} \cdot D \quad \text{et } dt = \sqrt{2k} dD$$

d'où

$$D_{\text{moy}} = \frac{\frac{1}{2k} \left[e^{-kD^2} \right]_{D_2}^{D_1}}{\frac{1}{\sqrt{2k}} \int_{t_1}^{t_2} e^{-\frac{t^2}{2}} dt} = \frac{\left[e^{-kD^2} \right]_{D_2}^{D_1}}{\sqrt{2k} \int_{t_1}^{t_2} e^{-\frac{t^2}{2}} dt}$$

soit

$$D_{\text{moy}} = \frac{\left[e^{-kD^2} \right]_{D_2}^{D_1}}{2\sqrt{\pi k} \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{t^2}{2}} dt} \quad (4)$$

2) La détermination théorique du diamètre moyen ne reste valable qu'au voisinage du maximum. Lorsque la courbe expérimentale et la courbe théorique de Gauss sont distinctes, on utilisera une méthode graphique.

L'extension de la formule (2) permet de poser (fig.9)

$$d_{\text{moy}} = \frac{\sum_{d=d_1}^{d=d_2} d \cdot f(d) \cdot \Delta d}{\sum_{d=d_1}^{d=d_2} f(d) \cdot \Delta d} \quad (5)$$

soit

$$d_{\text{moy}} = \frac{\sum_{d=d_1}^{d=d_2} \text{diamètre } d \times \text{aire du rectangle élémentaire sous } f(d)}{\sum_{d=d_1}^{d=d_2} \text{aire du rectangle élémentaire}}$$

Calcul des diamètres moyens des échantillons étudiés

1) L'utilisation de la formule théorique (1) nécessite tout d'abord d'écrire que la somme des probabilités est égale à l'unité, soit :

on posera: $\int_{-\infty}^{+\infty} k' \cdot e^{-kD^2} dD = 1$
 $kD^2 = \frac{t^2}{2}$, d'où $dD = \frac{dt}{\sqrt{2k}}$

ce qui entraîne:

$$\frac{k'}{\sqrt{2k}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = 1 \quad (6)$$

On retrouve l'intégrale normale de Gauss dont on connaît la valeur: $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = \sqrt{2\pi}$

ce qui permet d'écrire dans (6):

$$k' \sqrt{\frac{\pi}{k}} = 1$$

La courbe expérimentale (fig.9) donne par ailleurs:

$$d_{\max} = 0,625 \text{ mm} \quad f(d_{\max}) = 2,13 = k'$$

d'où $k \approx 14,5$

si bien que la formule (1) devient:

$$f(D) = 2,13 \cdot e^{-14,5 D^2}$$

avec $D \text{ (en mm)} = 0,625 - d \text{ (en mm)}$

Dans ces conditions, l'application de la formule (4) permet de fixer les diamètres moyens au voisinage du maximum de la courbe de densité de probabilité (fig.9). Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-dessous:

d_{mm} Vide de maille des tamis	D_{mm} $D = d_{\max} - d$	t_{mm} $t = \sqrt{2k} \cdot D$	$\left[e^{-14,5 D^2} \right]_{D_2}^{D_1}$	$\int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2}} dt$ $= (F(t_2) - F(t_1))$ (tables)	$\frac{2\sqrt{14,5\pi}}{X}$ $\frac{X}{(F(t_2) - F(t_1))}$	D_{moy} (en mm)	d_{moy} (en mm)
0,435	0,19	1,025					
			0,385	0,262	3,54	0,109	0,516
0,585	0,04	0,215	0,023	0,085	1,15	0,020	
0,625	0,00	0,00	-0,424	0,353	4,76	-0,099	0,693
0,82	-0,195	-1,05					

2) On obtient ainsi le diamètre moyen de 2 échantillons dont le diamètre des grains varie respectivement de 0,435 à 0,585 mm et de 0,585 à 0,82 mm. Hors de ces 2 intervalles, la courbe théorique et la courbe expérimentale sont distinctes. Le calcul utilise dans ce cas la formule (5).

d_{mm} Vide de maille des tamis	$\sum_{d=d_1}^{d=d_2} d \cdot f(d) \cdot \Delta d$ ($\Delta d = 0,1mm$)	$\sum_{d=d_1}^{d=d_2} f(d) \cdot \Delta d$ ($\Delta d = 0,1mm$)	d_{moy} (en mm)
0,25			
0,30	0,0085	0,030	0,283
0,38	0,056	0,162	0,348
0,435	0,147	0,356	0,413
0,82			
0,97	1,177	1,326	0,885
1,05	0,419	0,416	1,007
1,25	0,057	0,052	1,096

Diamètres moyens des échantillons mouillés et desséchés

Les diamètres moyens calculés ci-dessus sont les diamètres moyens des différents échantillons de résine, lorsque celle-ci contient 20% en masse d'eau. Plongée dans l'eau distillée, la résine augmente de volume : elle gonfle. La mesure du gonflement permet de déterminer l'augmentation du diamètre du grain.

En effet, le volume occupé, dans un tube de section constante, par un nombre déterminé de grains sphériques identiques est proportionnel à la hauteur de l'échantillon d'une part et au cube du diamètre du grain d'autre part. En considérant chaque échantillon formé par des grains identiques dont le diamètre est le diamètre moyen, on peut ainsi poser :

$$\left(\frac{d'}{d}\right)^3 = \frac{h'}{h}$$

d' et d désignant le diamètre moyen respectivement de l'échantillon mouillé et à 20 % d'eau ;
 h' et h désignant les hauteurs correspondantes (fig.10)

L'expérience montre que le gonflement est indépendant du diamètre du grain :

$$\frac{h'}{h} \simeq C^{\text{te}} = 1,394$$

d'où

$$\begin{aligned} d' \text{ (mouillé)} &= \sqrt[3]{1,394} \cdot d \\ &= 1,117 \cdot d \text{ (20 \% eau)} \end{aligned}$$

Le diamètre moyen des grains desséchés (24 heures à 110-115°C) peut être obtenu d'une manière identique :

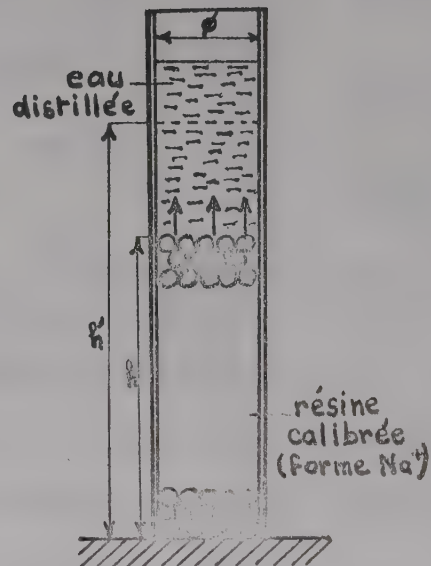


Fig. 10. Mesure du gonflement de la résine

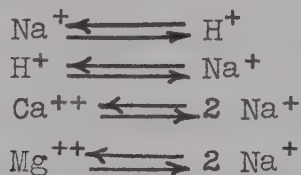
$$d'(\text{sec}) = \frac{d(20\% \text{ eau})}{1,095}$$

Le tableau ci-contre exprime pour les 8 échantillons étudiés, les diamètres moyens obtenus, avec une précision de 1/200mm.

d(20% eau)	d'(mouillé) d'=1,117.d	d'(sec) d'=d/1,095
0,283 mm	0,32 mm	0,26 mm
0,348	0,39	0,32
0,413	0,46	0,38
0,516	0,575	0,47
0,693	0,775	0,635
0,885	0,99	0,81
1,007	1,13	0,92
1,096	1,22	1,00

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ECHANGE

Afin que l'équilibre entre la résine et la solution en contact soit indépendant du grain de résine considéré, l'étude expérimentale est effectuée sur de petits échantillons calibrés (10 grammes de résine sèche), maintenus en suspension dans la solution par agitation continue. Les équilibres suivants sont considérés :



Les ions de gauche représentent les ions de saturation (solutions N/100) et les ions de droite les ions de régénération (solutions de ClH ou de ClNa à concentrations variables).

Dans ces équilibres, seule, la période de régénération est envisagée. Chaque échantillon, préalablement

saturé puis lavé, est placé dans un flacon de 125 ou 250 cm³ et pouvant être bouché. Après avoir asséché la résine, on ajoute une quantité déterminée de la solution régénérante (ClNa ou ClH) et on déclenche le chronomètre.

Pour chaque échantillon, on suit l'évolution de l'équilibre d'échange au cours du temps, au moyen de dosages effectués toutes les minutes pendant les 5 premières minutes de contact et toutes les 5 minutes après 10 minutes de contact. Entre les prélèvements, le flacon est soigneusement agité.

Les différents prélèvements sont suffisamment faibles (1 cm³ par dosage) pour ne pas modifier l'équilibre d'échange.

Il est à noter que toutes les mesures doivent être légèrement corrigées : il faut en effet tenir compte du volume d'eau (environ 2 cm³) renfermé dans la masse de la résine, et qui s'ajoute au volume de la solution régénérante. Pratiquement, la détermination précise du volume d'eau de rétention est obtenue, dans chaque cas, par la mesure du pouvoir d'échange de l'échantillon, après contact prolongé avec la solution régénérante.

Les figures (11) et (12) expriment, pour les deux granulométries extrêmes ($d=0,32$ mm et $d=1,22$ mm), le développement de la régénération lorsque la résine est respectivement saturée par H⁺ et régénérée par 90 cm³ ClNa 10 %

(ClNa - 1,710.N), puis saturée par Na^+ et régénérée par 90 cm³ ClH - 1,710.N.

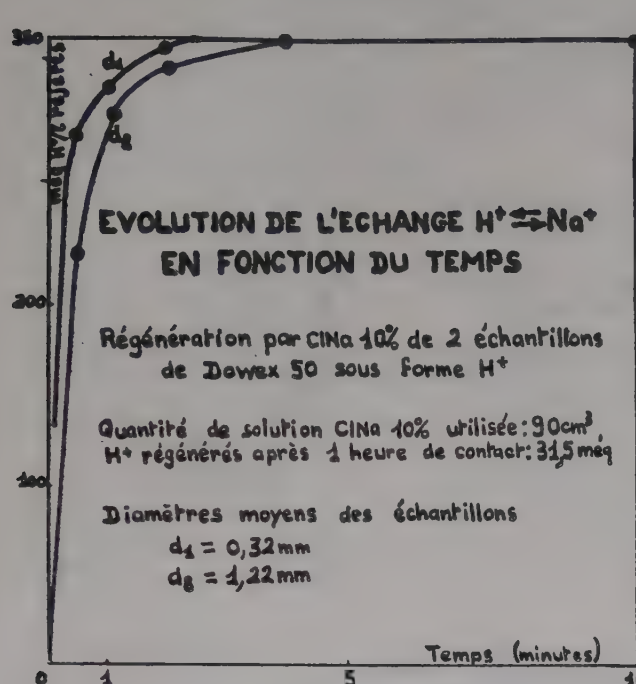


Fig. 11

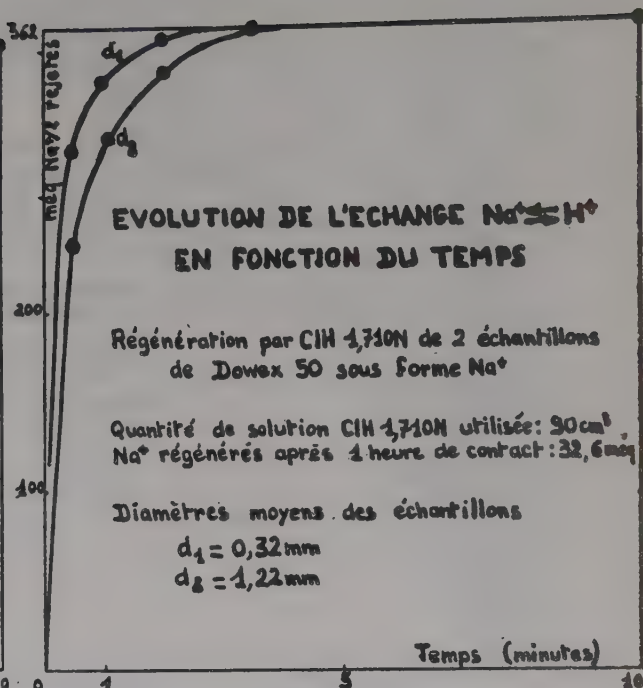


Fig. 12

Les figures (13) et (14) donnent, pour les 8 échantillons considérés, les résultats analogues lorsque la résine saturée respectivement par Ca^{++} et Mg^{++} est régénérée par 90 cm³ ClNa 10%.

D'autre part, il est intéressant de comparer la régénération par le même régénérant utilisé à des concentrations différentes. Les figures (15) et (16) représentent les courbes de régénération du Dowex 50 sous forme Ca^{++} par 180 cm³ ClNa 5% et 60 cm³ ClNa 15%.

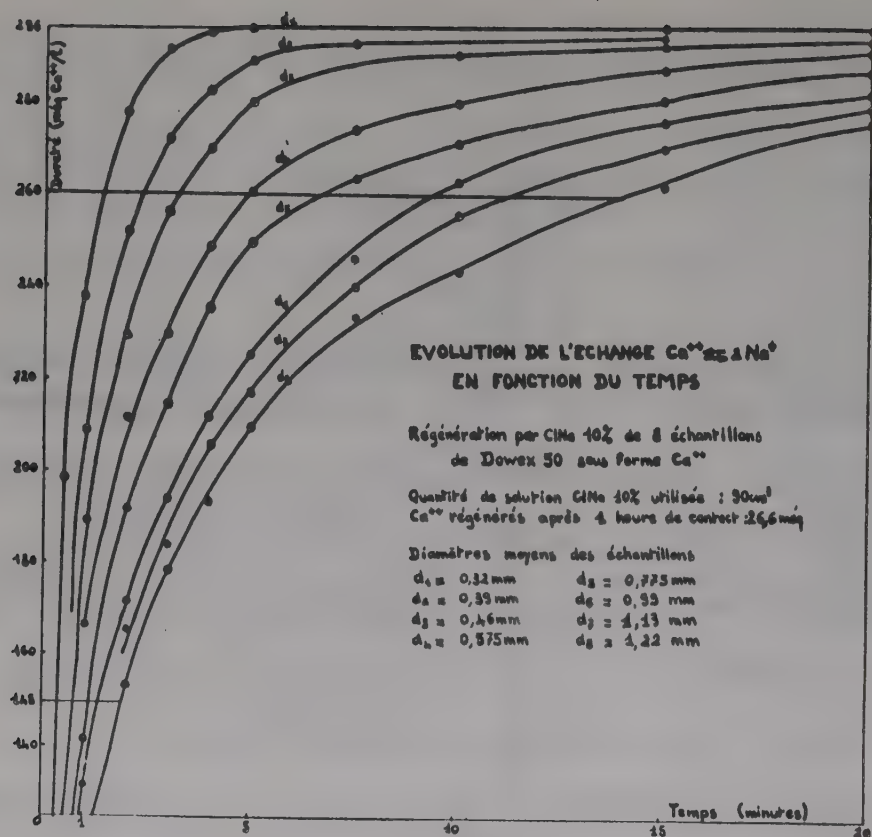


Fig. 13

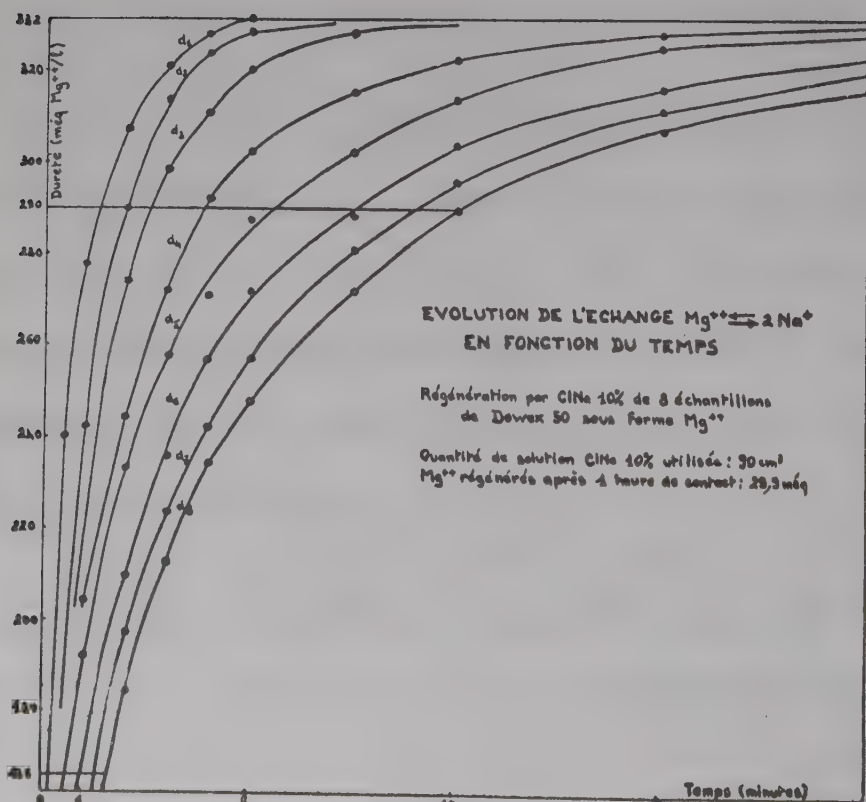


Fig. 14

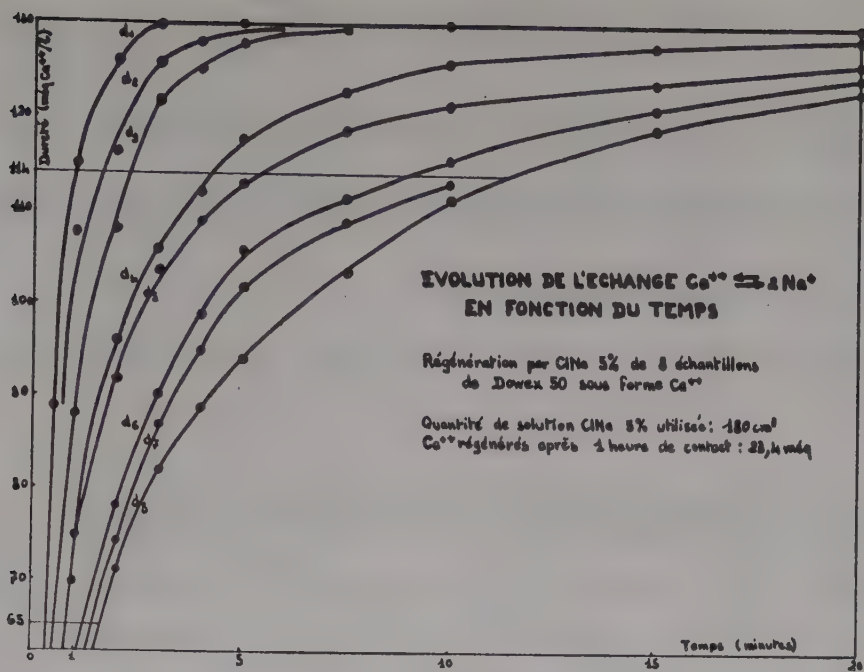


Fig. 15

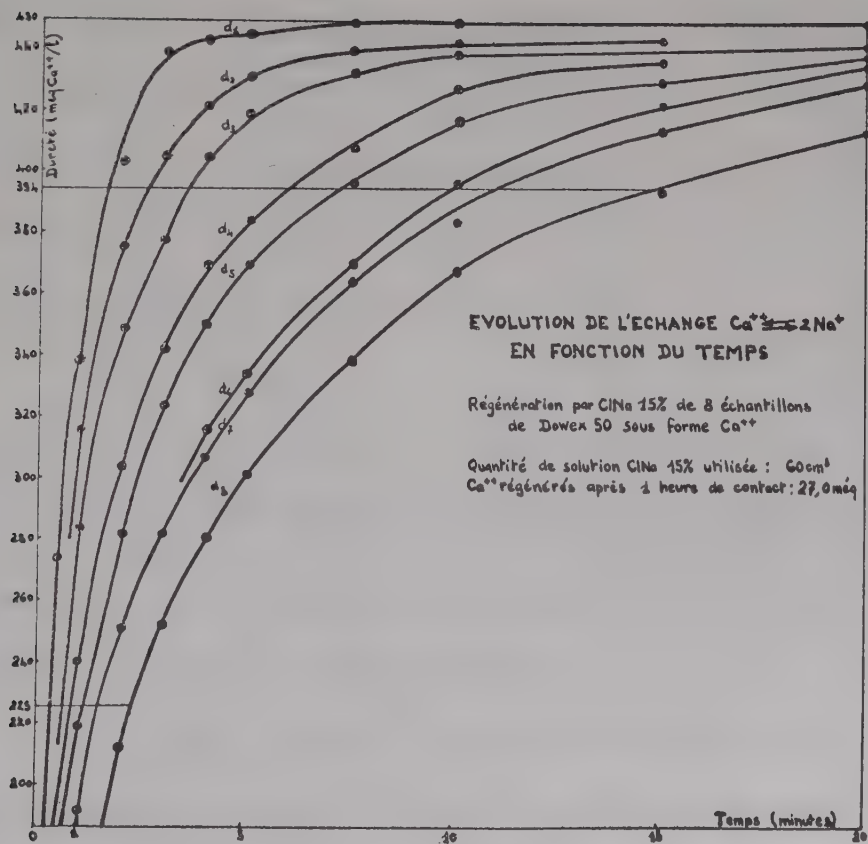
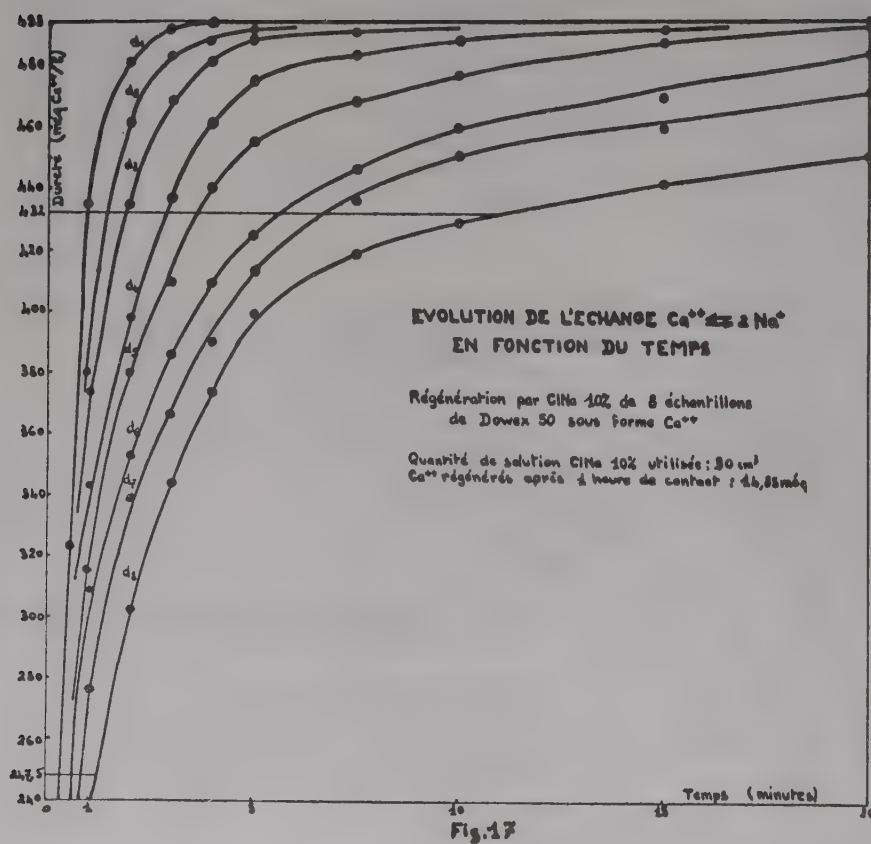


Fig. 16

Enfin, la figure (17) indique, pour une quantité de solution régénérante différente (30cm^3 ClNa 10%), donc pour une constante d'équilibre différente, l'évolution correspondante de l'équilibre $\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+$.



ETUDE THEORIQUE DE L'ECHANGE

Considérons deux cations pouvant donner des réactions réversibles. Si R^- désigne le radical "résine", A^+ et B^+ les cations supposés monovalents, échangés entre la résine et la solution en contact, l'équilibre d'échange s'écrit :



La résine, initialement sous forme A^+ , retient des ions B^+ de la solution et rejette des ions A^+ . L'échange se fait équivalent pour équivalent et de façon réversible. Dans les solutions agitées, l'échange ionique est pratiquement instantané, si bien que la vitesse d'échange peut alors être considérée infinie. La concentration ionique étant maintenue identique dans toute la solution régénérante par agitation continue de celle-ci, le phénomène d'échange étudié se trouve limité uniquement par la vitesse de diffusion des ions dans la masse de la résine.

D'autre part, les ions A^+ et B^+ se déplacent dans la résine à des vitesses différentes. L'équilibre électrique (neutralité des charges) étant supposé maintenu dans la résine et dans la solution, il en résulte que la vitesse de l'échange est pratiquement déterminée par la vitesse de diffusion de l'ion le plus lent.

Dans l'étude réalisée, on supposera que la vitesse de diffusion ionique demeure constante pendant toute la durée de l'échange.

En outre, en adoptant l'hypothèse de Gilliland et Baddour [9], on supposera que la vitesse de transfert des ions, c'est-à-dire la quantité d'ions A^+ passant par unité de temps de la résine dans la solution (ou inversement d'ions B^+ passant de la solution dans la résine), est en première approximation proportionnelle au "potentiel d'échange" et à "l'aire A d'échange".

$$\frac{dq}{dt} = k' (q_0 - q) A \quad (7)$$

avec $k' = c_{te}$

dq désigne la quantité d'ions A^+ rejetés dans la solution pendant le temps dt . Le potentiel d'échange $(q_0 - q)$ représente la différence existant au temps t entre la quantité totale q_0 d'ions B^+ échangeables et la quantité q d'ions B^+ déjà échangés.

La fixation des ions B^+ sur la résine est réalisée par couches successives : elle débute sur la surface extérieure puis progresse dans la masse des grains. Les grains étant supposés sphériques, la zone d'échange est située au temps t sur une sphère de rayon r ; l'aire d'échange est donc égale à $4\pi r^2$ pour un grain de résine (fig 18).

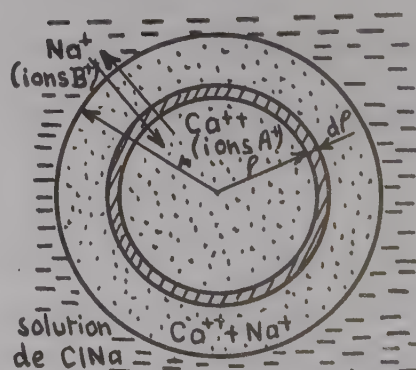


Fig 18. Echange $A^+ \rightleftharpoons B^+$ dans un grain de résine

Le nombre de grains sphériques, supposés identiques, est, pour un volume déterminé de résine, inversement proportionnel au cube du rayon du grain. L'aire A précédemment définie est alors de la forme

$$A = \frac{k''}{r^3} \cdot 4\pi \rho^2 \quad (k'' = c \text{ te})$$

r désignant le rayon des grains.

L'équation (7) devient ainsi en intégrant les produits de constantes dans une constante unique μ :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\mu}{r^3} (q_0 - q) \rho^2$$

ce qui permet d'écrire en séparant les différentielles :

$$dq = \frac{\mu}{r^3} (q_0 - q) \rho^2 dt \quad (8)$$

D'autre part, le rayon ρ atteint par l'échange est une fonction du temps t. Si la vitesse v de diffusion ionique est supposée constante, on peut poser :

$$\rho = r - v.t \quad (9)$$

(8) devient :

$$dq = \frac{\mu}{r^3} (q_0 - q) (r - v.t)^2 dt$$

ou encore

$$\frac{dq}{q_0 - q} = \frac{\mu}{r^3} (r - v.t)^2 dt \quad (10)$$

Le volume de la solution en contact avec la résine demeurant constant, la quantité d'ions A^+ rejetés au temps t par la résine est proportionnelle à la concentration c d'ions A^+ contenus, au temps t, dans la solution.

(10) peut alors s'écrire :

$$\frac{dc}{c_0 - c} = \frac{\mu}{r^3} (r - v.t)^2 dt \quad (11)$$

c_0 désigne la concentration d'ions B^+ échangeables. Si C_0 est la normalité totale de la solution, c. peut s'exprimer par :

$$c_0 = k C_0 \quad (12)$$

k étant la constante d'équilibre déterminée par la loi d'action de masses appliquée à l'équilibre résine A^+ - solution B^+ .

(11) devient :

$$\frac{dc}{kC_0 - c} = \frac{\mu}{r^3} (r - v.t)^2 dt \quad (13)$$

En remarquant qu'au temps $t = 0$, la concentration d'ions A^+ dans la solution est nulle, l'intégration de (13) permet d'évaluer la concentration c d'ions A^+ dans la solution au temps t .

$$\int_0^c \frac{dc}{kC_0 - c} = \int_0^t \frac{\mu}{r^3} (r - v.t)^2 dt$$

soit

$$\int_0^c \frac{1}{kC_0} \cdot \frac{dc}{1 - \frac{c}{kC_0}} = \int_0^t \frac{\mu}{r^3} (r - v.t)^2 dt$$

ou

$$-\frac{1}{kC_0} \cdot \text{Log} \left(1 - \frac{c}{kC_0} \right) = \mu \left[\frac{v^2}{3r^3} \cdot t^3 - \frac{v}{r^2} \cdot t^2 + \frac{1}{r} \cdot t \right]$$

et avec $r = \frac{d}{2}$

$$-\frac{1}{kC_0} \cdot \text{Log} \left(1 - \frac{c}{kC_0} \right) = \mu \left[\frac{8}{3} \cdot \frac{v^2}{d^3} \cdot t^3 - 4 \cdot \frac{v}{d^2} \cdot t^2 + 2 \cdot \frac{1}{d} \cdot t \right] \quad (14)$$

Cette équation permet d'exprimer explicitement la concentration c d'ions A^+ dans la solution au temps t :

$$c = kC_0 \left[1 - e^{-\mu \cdot kC_0 \left[\frac{8}{3} \cdot \frac{v^2}{d^3} \cdot t^3 - 4 \cdot \frac{v}{d^2} \cdot t^2 + 2 \cdot \frac{1}{d} \cdot t \right]} \right] \quad (15)$$

Il faut noter que cette expression n'est valable que pour des temps inférieurs au temps limite correspondant au rayon $P = 0$. Ce temps limite est donné par (9) :

$$t_{\text{limite}} = \frac{r}{v} = \frac{d}{2v}$$

ce qui permet de poser :

$$0 \leq t \leq \frac{d}{2v}$$

Détermination des vitesses de diffusion ionique

Les résultats formulés par (15) sont comparables à ceux obtenus par Gilliland et Baddour [9] qui ont montré, par application de la loi d'action de masses à l'équilibre résine - solution, que la concentration c des ions rejetés par la résine peut s'exprimer, pour des faibles concentrations, par :

$$\text{Log} \left[\frac{1 - B \frac{c}{kc_0}}{1 - \frac{c}{kc_0}} \right] = A \cdot t \quad (16)$$

(A, B = C tes)

La formule (16) a été vérifiée par Andonian et Sjenitzer [10] sur l'équilibre $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ dans le Dowex 50, pour des normalités totales C_0 comprises entre $N/1000$ et $N/10$. La loi n'est pas vérifiée pour une normalité supérieure à $N/10$ et ne peut s'appliquer en particulier pour les concentrations utilisées dans la régénération de la résine.

L'expression (15), au contraire, est applicable pour les taux de régénération et a l'avantage de tenir compte du diamètre d des grains de résine. Pratiquement, d désignera le diamètre moyen des échantillons soumis aux essais.

L'utilisation des résultats expérimentaux permet d'évaluer la vitesse v de diffusion des ions dans la résine. En effet, si c_1 et c_2 désignent les concentrations d'ions A^+ rejetés dans la solution respectivement au bout des temps t_1 et t_2 ($t_2 > t_1$), (14) devient :

$$\text{Si } t = t_1 \quad -\frac{1}{kC_0} \cdot \text{Log} \left(1 - \frac{c_1}{kC_0}\right) = \mu \left[\frac{8}{3} \cdot \frac{v^2}{d^3} \cdot t_1^3 - 4 \cdot \frac{v}{d^2} \cdot t_1^2 + 2 \cdot \frac{1}{d} \cdot t_1 \right]$$

$$\text{Si } t = t_2 \quad -\frac{1}{kC_0} \cdot \text{Log} \left(1 - \frac{c_2}{kC_0}\right) = \mu \left[\frac{8}{3} \cdot \frac{v^2}{d^3} \cdot t_2^3 - 4 \cdot \frac{v}{d^2} \cdot t_2^2 + 2 \cdot \frac{1}{d} \cdot t_2 \right]$$

Le quotient membre à membre des 2 équations donne :

$$\frac{\text{Log} \left(1 - \frac{c_2}{kC_0}\right)}{\text{Log} \left(1 - \frac{c_1}{kC_0}\right)} = \frac{\frac{8}{3} \cdot \frac{v^2}{d^3} \cdot t_2^3 - 4 \cdot \frac{v}{d^2} \cdot t_2^2 + 2 \cdot t_2}{\frac{8}{3} \cdot \frac{v^2}{d^3} \cdot t_1^3 - 4 \cdot \frac{v}{d^2} \cdot t_1^2 + 2 \cdot t_1}$$

On posera

$$\frac{\text{Log} \left(1 - \frac{c_2}{kC_0}\right)}{\text{Log} \left(1 - \frac{c_1}{kC_0}\right)} = \frac{\log_{10} \left(1 - \frac{c_2}{kC_0}\right)}{\log_{10} \left(1 - \frac{c_1}{kC_0}\right)} = E$$

La vitesse v est ainsi obtenue par l'équation :

$$\frac{8}{3} \cdot \frac{1}{d^2} (t_2^3 - E \cdot t_1^3) v^2 - 4 \cdot \frac{1}{d} (t_2^2 - E \cdot t_1^2) v + 2(t_2 - E \cdot t_1) = 0$$

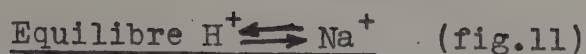
v apparaît comme racine d'une équation du second degré :

$$v = d \cdot \frac{(t_2^2 - E \cdot t_1^2) - \sqrt{(t_2^2 - E \cdot t_1^2)^2 - \frac{4}{3} (t_2 - E \cdot t_1) (t_2^3 - E \cdot t_1^3)}}{\frac{4}{3} (t_2^3 - E \cdot t_1^3)}$$

(17)

v est exprimée en cm par seconde si d est évalué en cm et t en secondes.

v sera évaluée pour les différents équilibres considérés, l'intervalle de temps (t_1 , t_2) étant choisi aussi étendu que le permettent les mesures expérimentales.



Considérons la régénération du Dowex 50 sous forme H^+ (ions A^+) par 90 cm³ de chlorure de sodium (ions B^+) en solution à 10 % (ou ClNa 1,71QN). La concentration C_0 de la solution est

$$C_0 = 1710 \text{ méq/l}$$

et la constante k d'équilibre, déterminée expérimentalement, vaut :

$$k = \frac{C_0}{C_0} = \frac{350}{1710} = 0,204$$

Calculons la vitesse de diffusion ionique dans l'intervalle de temps ($t_1=0,5\text{min.}$, $t_2=2\text{min.}$) et pour un diamètre moyen $d = 1,22 \text{ mm.}$ L'expérience donne :

$$t_1 = 0,5 \text{ min.} \quad c_1 = 235 \text{ méq/l}$$

$$t_2 = 2 \text{ min.} \quad c_2 = 325 \text{ méq/l}$$

Le coefficient E , défini précédemment, s'écrit donc :

$$E = \frac{\log_{10} \left(1 - \frac{325}{350} \right)}{\log_{10} \left(1 - \frac{235}{350} \right)} = 2,37$$

d'où la vitesse v de diffusion, calculée par (17) :

$$v = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

Évaluons la précision du calcul. Les erreurs de mesures du diamètre et du temps sont suffisamment faibles pour être négligées. Les concentrations étant évaluées avec une précision de 1/100, nous nous placerons dans les deux cas les plus défavorables :

1er cas

$$c_1 = \frac{99 \times 235}{100} \approx 232 \text{ méq/l}$$

$$E = 2,60 \text{ et } v = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

$$c_2 = \frac{101 \times 325}{100} \approx 329 \text{ méq/l}$$

2è cas

$$c_1 = \frac{101 \times 235}{100} \simeq 238 \text{ méq/l}$$

$$E = 2,18 \text{ et } v = 3,48 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

$$c_2 = \frac{99 \times 325}{100} \simeq 321 \text{ méq/l}$$

si bien que v se trouve ainsi délimitée :

$$2,66 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec} \leq v \leq 3,48 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

Nous adopterons

$$v = (3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

Peu précis, le calcul ne donne qu'un ordre de grandeur de la vitesse de diffusion ionique.



L'équilibre inverse est obtenu par la régénération à l'acide chlorhydrique du Dowex 50 sous forme Na^+ . En adoptant une solution ClH 1,710N, la concentration C_0 de la solution demeure inchangée :

$$C_0 = 1710 \text{ méq/l}$$

Pour un même volume de solution régénérante (90 cm^3), la constante k d'équilibre devient :

$$k = \frac{C_0}{C_0} = \frac{362}{1710} = 0,212$$

La vitesse de diffusion ionique est calculée dans l'intervalle de temps ($t_1=0,5\text{min.}, t_2=2\text{min.}$), pour le diamètre moyen $d = 1,22 \text{ mm}$:

$$v = (3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec} \quad (E = 2,30)$$

Dans les conditions de l'expérience, on vérifie que k est pratiquement indépendant du sens de l'équilibre ($\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$ ou $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$). D'autre part, aux erreurs d'expé-

rience près, la vitesse v de diffusion est invariable :
c'est la vitesse d'interdiffusion ionique, correspondant à la vitesse de déplacement de l'ion le plus lent.



La régénération du Dowex 50 sous forme Mg^{++} par $ClNa$ 10 % ($C_o = 1710$ méq/l) montre que la concentration d'ions échangeables est indépendante du diamètre moyen des échantillons étudiés. Autrement dit, la constante k à l'équilibre est indépendante du diamètre des grains de résine :

$$k = \frac{c_o}{C_o} = \frac{332}{1710} = 0,194$$

La vitesse de diffusion ionique est calculée entre les concentrations c_1 et c_2 :

$$c_1 = 0,500 \cdot c_o = 166 \text{ méq/l}$$

$$c_2 = 0,875 \cdot c_o = 290 \text{ méq/l}$$

telles que

$$E = \frac{\log_{10} (1-0,875)}{\log_{10} (1-0,500)} = 3,00$$

Les temps t_1 et t_2 correspondant respectivement aux concentrations c_1 et c_2 sont lus sur les courbes de régénération pour 4 diamètres moyens.

Le tableau ci-après exprime les résultats relatifs aux 4 diamètres moyens considérés et permet d'adopter pour valeur moyenne :

$$v = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

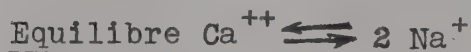
Les concentrations étant mesurées avec une précision de 1/100 et les erreurs commises sur les déterminations du temps et du diamètre étant négligées, la vitesse v est obtenue avec une erreur absolue :

$$\Delta v = 0,15 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

si bien que

$$v = (1,0 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

d_{mm}	$v_{cm/sec}$
0,575	$1,12 \cdot 10^{-4}$
0,775	$1,02 \cdot 10^{-4}$
0,99	$1,14 \cdot 10^{-4}$
1,22	$0,81 \cdot 10^{-4}$



Si nous considérons la régénération du Dowex 50 par 90 cm³ de ClNa à 10 % (fig.13) l'équilibre est défini par la constante k :

$$k = \frac{c_o}{C_o} = \frac{296}{1710} = 0,173$$

La vitesse interdiffusionnelle - c'est-à-dire la vitesse de diffusion de l'ion le plus lent - calculée dans l'intervalle de concentrations ($c_1 = 0,500 \cdot c_o$, $c_2 = 0,875 \cdot c_o$) correspondant à $E = 3,00$, est exprimée pour les 8 échantillons considérés par le tableau ci-après.

La précision des résultats varie avec le diamètre moyen des échantillons. Peu précis pour les faibles diamètres ($\Delta v = 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$ pour $d = 0,32 \text{ mm}$), le calcul est plus rigoureux pour les diamètres importants : c'est ainsi que si

$d = 0,99$ mm et en tenant compte de la précision des mesures de concentrations (précision = 1/100) et de la détermination du diamètre moyen ($\Delta d = 0,005$ mm), l'erreur absolue sur le calcul de v est :

$$\Delta v = 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

En définitive, nous adopterons comme valeur moyenne de la vitesse :

$$v = (0,75 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

Si la régénération partielle de la résine est réalisée par une quantité différente (30 cm³ ClNa 10 %) de solution régénérante (fig.17) la constante d'équilibre est différente :

$$k = \frac{C_o}{C_o} = \frac{495}{1710} = 0,290$$

d_{mm}	$v_{\text{cm/sec}}$
0,32	$0,88 \cdot 10^{-4}$
0,39	$0,735 \cdot 10^{-4}$
0,46	$0,69 \cdot 10^{-4}$
0,575	$0,65 \cdot 10^{-4}$
0,775	$0,825 \cdot 10^{-4}$
0,99	$0,745 \cdot 10^{-4}$
1,13	$0,84 \cdot 10^{-4}$
1,22	$0,68 \cdot 10^{-4}$

La vitesse de diffusion ionique est également modifiée

$$v = (1,35 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

(moyenne de 3 mesures)

Enfin, les figures (15), (13) et (16) permettent de comparer les résultats obtenus pour la régénération des échantillons de Dowex 50 par ClNa à 5, 10 et 15 %. Le tableau ci-dessous exprime les valeurs de k et de v calculées pour $d = 0,99$ mm.

Solutions régénérantes	180 cm ³ ClNa 5 %	90 cm ³ ClNa 10 %	60 cm ³ ClNa 15 %
$k = \frac{c_o}{C_o}$	0,152	0,173	0,175
$v(\text{cm/sec}) \pm 0,15 \cdot 10^{-4}$ ($d=0,99\text{mm}$)	$0,765 \cdot 10^{-4}$	$0,745 \cdot 10^{-4}$	$0,88 \cdot 10^{-4}$

Etude théorique de la régénération

Connaissant la vitesse v de diffusion, la concentration c d'ions A^+ rejetés dans la solution peut être calculée à chaque instant pour les échantillons étudiés, au moyen de l'équation (15).



La vitesse interdiffusionnelle, précédemment calculée, est :

$$v = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm/minute}$$

La constante $\mathcal{K}$ figurant dans (15) est déterminée expérimentalement pour $t_1 = 2\text{min.}$ ($c_1 = 325 \text{ méq/l}$) :

$$\mathcal{K} = 0,437 \cdot 10^{-3}$$

Dans ces conditions, (15) devient :

$$c = 350 \left[1 - e^{-\left(0,132 \cdot \frac{t^3}{d^3} - 1,11 \cdot \frac{t^2}{d^2} + 3,06 \cdot \frac{t}{d}\right)} \right]$$

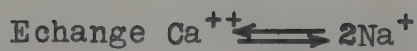
c est exprimée en méq/l, t en minutes et d en millimètres.

L'expression obtenue n'est valable que pour des temps inférieurs ou au plus égal au temps limite :

$$t \leq t_{\text{limite}} = \frac{d}{2v} = \frac{d_{\text{mm}} \cdot 100}{36} \quad (t \text{ en minutes})$$

Les résultats théoriques et expérimentaux sont comparés dans le tableau ci-après, pour les deux granulométries extrêmes ($d_1 = 0,32$ mm et $d_8 = 1,22$ mm).

t (minutes)	$d_1 = 0,32$ mm		$d_8 = 1,22$ mm	
	C théorique ($t_{\text{limite}} \approx 1 \text{ min}$)	C exp.	C théorique ($t_{\text{limite}} \approx 3,5$)	C exp.
0,5 (30sec.)	320	310	230	235
1	325	325	295	290
2		335	325	325
3		-	330	335
5		350		350



Considérons la régénération du Dowex 50 sous forme Ca^{++} par 90 cm³ ClNa 10%. La vitesse de diffusion ionique étant $v = 0,75 \cdot 10^{-4}$ cm/sec = $0,45 \cdot 10^{-2}$ cm/minute, la constante μ est calculée pour $d = 0,99$ mm et $t = 10$ min. ($c = 263$ méq/l),

$$\mu = 0,099 \cdot 10^{-3}$$

La fonction $c = f(t, d)$ s'écrit sous la forme :

$$c = 296 \left[1 - e^{-\left[\frac{1,58}{10^3} \cdot \frac{t^3}{d^3} - \frac{5,27}{10^2} \cdot \frac{t^2}{d^2} + \frac{5,86}{10} \cdot \frac{t}{d} \right]} \right]$$

(c en méq/l, t en minutes et d en mm).

La formule est applicable si :

$$t \leq t_{\text{limite}} = \frac{d}{2v} = \frac{d_{\text{mm}} \cdot 100}{9,0} \quad (t \text{ en minutes})$$

Les courbes de la figure (19) expriment les variations théoriques et expérimentales de la concentration c en fonction du temps t pour 3 des échantillons étudiés.

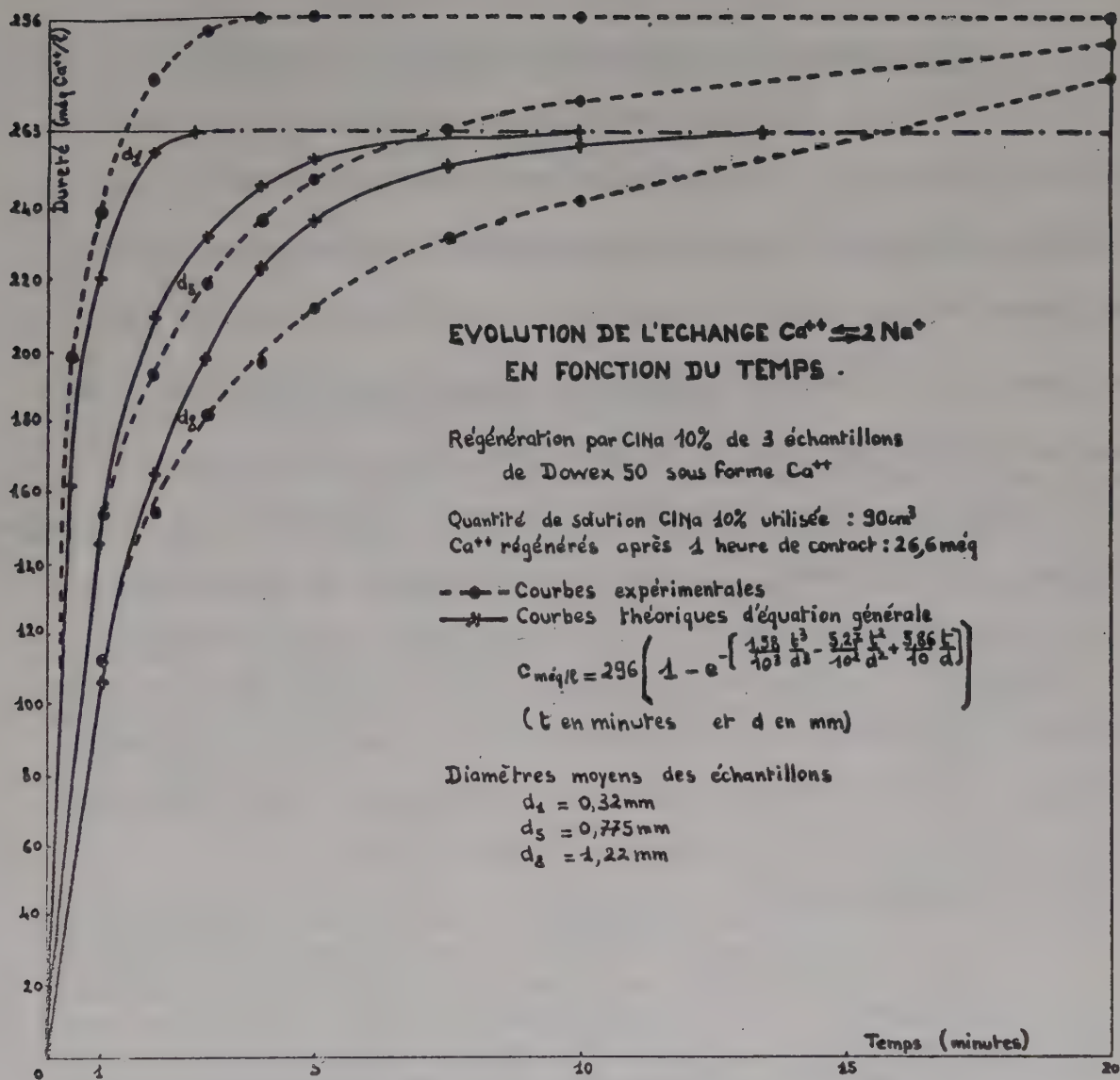


Fig. 19

CONCLUSIONS

=====

Importance de la granulométrie de la résine

L'étude expérimentale de la régénération du Dowex 50 met en évidence l'importance du diamètre des grains de résine : l'équilibre est d'autant plus rapidement atteint que le diamètre est petit. Cependant, l'étude sur échantillons ne tient pas compte des pertes de charge entraînées par l'écoulement de l'effluent à travers une colonne échangeuse : ces pertes de charge augmentent lorsque le diamètre des grains diminue. Pratiquement, il s'agit de réaliser un compromis économique entre la rapidité de l'équilibre et l'importance des pertes de charge. Ce compromis peut dépendre de plusieurs facteurs, notamment de l'importance de la colonne échangeuse, du débit exigé à la sortie et de l'utilisation de l'effluent.

Constante k

- 1 - Pour des conditions d'expérimentation identiques, la constante k à l'équilibre dépend de la nature de l'équilibre considéré : ainsi, la régénération des échantillons par $90 \text{ cm}^3 \text{ ClNa } 10 \%$ est définie par un coefficient k qui croît lorsque la résine est respectivement saturée par Ca^{++} , Mg^{++} et H^+ .

- 2 - Pour un même équilibre et une même quantité de régénérant utilisé en solutions à des concentrations va-

riant de 5 à 15 %, k augmente légèrement avec la concentration : ainsi, la régénération des échantillons de Dowex 50 par 9 g ClNa (ou 154 méq Na⁺ en solution) donne :

k = 0,152 avec ClNa à 5 %

k = 0,173 avec ClNa à 10 %

k = 0,175 avec ClNa à 15 %

- 3 - Enfin, k dépend de la quantité de régénérant ajouté.

Vitesse de diffusion ionique

- 1 - Le calcul de la vitesse de diffusion des ions montre que la vitesse v dépend de l'équilibre considéré. La comparaison de la régénération des échantillons de Dowex 50 par 90 cm³ ClNa en solution à 10 %, met en évidence la croissance de v lorsque la résine est saturée respectivement par Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ et H⁺.

- 2 - Pour une même constante k à l'équilibre, la vitesse de diffusion est indépendante du sens de l'équilibre: c'est la vitesse de déplacement de l'ion le plus lent.

- 3 - Pour un même équilibre, la vitesse varie dans le même sens que le coefficient k. Ainsi, l'étude de l'équilibre $\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$ donne :

k = 0,173	v = 0,75.10 ⁻⁴ cm/sec	(90 cm ³ ClNa 10%)
k = 0,290	v = 1,35.10 ⁻⁴ cm/sec	(30 cm ³ ClNa 10%)

Critique de la théorie

L'étude théorique des équilibres d'échange sur les échantillons de Dowex 50 n'est qu'une étude de première approximation.

L'expression (15) de la concentration c d'ions A^+ rejetés par la résine en fonction du temps et du diamètre des grains, n'est valable que pour des temps inférieurs au temps limite défini par :

$$t_{\text{limite}} = \frac{d}{2v}$$

Or, la concentration c_0 d'équilibre n'est atteinte que pour un temps infini. Autrement dit, pour $t = t_{\text{limite}}$, l'équilibre stable n'est pas encore atteint. Notons que les courbes théoriques $c = f(t, d)$ présentent pour $t = t_{\text{limite}}$ un point d'inflexion à tangente horizontale.

D'autre part, la vitesse v de diffusion ionique est supposée constante pendant toute la durée de l'échange. En réalité, les vitesses calculées sont des vitesses moyennes entre deux limites de temps ou plus exactement entre deux limites (définies par le coefficient E) de pourcentages de régénération. La vitesse instantanée de diffusion est fonction de la structure physique de la résine et dépend en particulier du diamètre des pores à l'intérieur desquels se produit l'échange. Or, le diamètre des pores varie avec la nature des ions fixés

sur la résine, si bien que la résistance qu'oppose la résine au transfert des ions A^+ du solide vers le liquide et au transfert inverse des ions B^+ du liquide vers le solide, varie au cours de l'échange. Par exemple, considérons l'échange $Ca^{++} \rightleftharpoons 2Na^+$; l'ion Ca^{++} (rayon de l'ion hydraté = $4,2\text{\AA}$) étant plus gros que l'ion Na^+ ($r = 3,3\text{\AA}$), la structure de la résine (initialement sous la forme Ca^{++}) devient plus lâche au fur et à mesure que les ions Ca^{++} passent dans la solution ; le diamètre des pores augmente et la résistance s'opposant au transfert des ions diminue.

Si la vitesse ionique n'est pas constante, le rayon ρ des couches successives atteintes par l'échange n'est plus une fonction linéaire du temps. Todes et Rachinskij [6] ont montré, en adoptant comme point de départ les équations de Fick relatives à la diffusion, que l'échange se produit à chaque instant sur un front d'onde analogue aux ondes stationnaires ; chaque équilibre est alors défini, non par la vitesse de diffusion ionique, mais par un coefficient D (supposé constant) d'interdiffusion.

DEGRADATION DU POUVOIR D'ECHANGE

DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

L'utilisation généralisée des échangeurs d'ions dans le traitement des eaux industrielles pose de nouveaux problèmes, souvent non résolus en raison de la multiplicité des facteurs devant être pris en considération. Dans de nombreuses installations, des baisses progressives, et parfois des chutes brutales, de la capacité d'échange des résines ont été constatées. D'autre part, des fuites de sodium ont souvent été mises en évidence à travers des colonnes échangeuses de cations fonctionnant en cycle hydrogène. Ces différents phénomènes, quelquefois difficilement reproductibles en laboratoire, sont actuellement l'objet de nombreuses recherches et entraînent des modifications importantes dans les installations déjà existantes.

Dans une étude intéressante, Bachelart [11] dresse le bilan des cas "d'empoisonnements" constatés sur les résines et cite les causes généralement invoquées mais non démontrées de façon systématique. L'empoisonnement, de nature physique, chimique ou microbienne, pourrait s'expliquer par :

- la dégradation progressive de la structure physico-chimique de la résine.
- les teneurs trop élevées des liquides en chlorures.

- la présence des matières organiques dans les effluents à traiter.

- la polymérisation de la silice sur les échangeurs d'anions fortement basiques.

- la présence de ferrite de sodium dans les solutions de soude de régénération des résines anioniques.

Par l'étude réalisée, nous avons voulu examiner systématiquement deux des causes mentionnées, en déterminant

- d'une part, le comportement des résines anioniques lorsque les solutions de saturation contiennent des concentrations croissantes de chlorures et plus généralement d'halogénures.

- d'autre part, l'influence des matières organiques sur la capacité d'échange des résines cationiques.

L'étude est complétée par une revue bibliographique sur le phénomène de leakage de sodium (fuites d'ions Na^+) constaté sur colonnes industrielles d'échangeurs cationiques. Lié essentiellement à des facteurs économiques, de rentabilité d'exploitation, ce phénomène peut être limité par les différents procédés proposés.

EMPOISONNEMENT DES RESINES ANIONIQUES

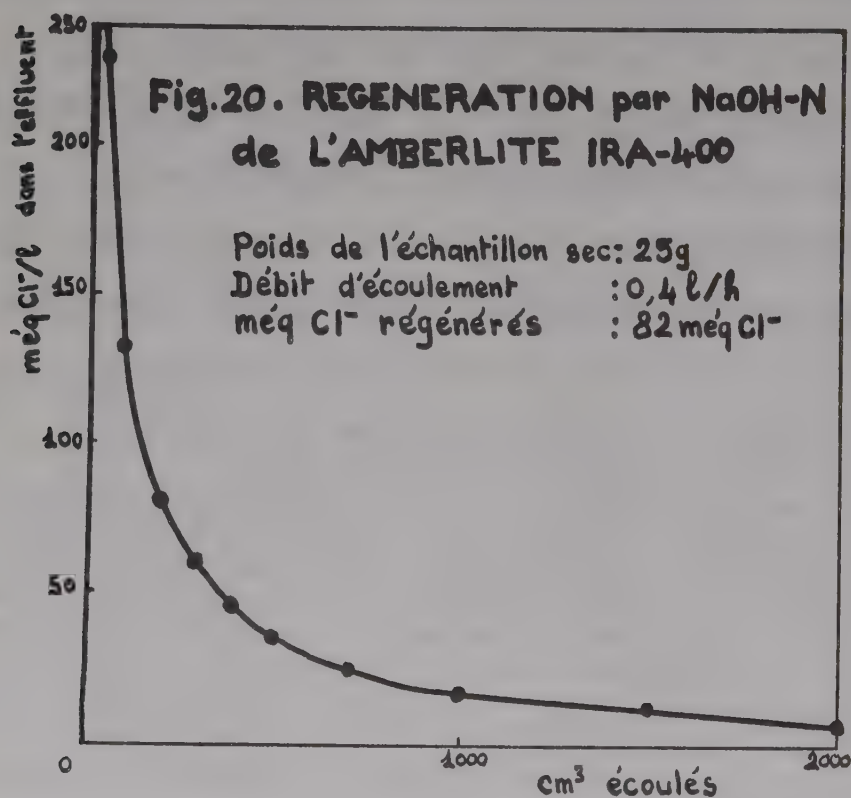
La dégradation progressive de la capacité d'échange des résines anioniques a été remarquée depuis plusieurs années dans de nombreuses installations d'Amérique du Nord et d'Amérique Centrale. L'analyse systématique des eaux

d'alimentation a révélé, à chaque fois, de fortes teneurs en chlorures. La décroissance de l'efficacité des échangeurs anioniques pouvant aussi être obtenue par contact avec des solutions oxydantes de permanganate de potassium ou de chromates, Leclerc et Samuel [12] ont admis la possibilité de destruction partielle par oxydation des fonctions capables d'échange. Aveston et Everest [13] ont également remarqué que, dans certaines conditions, les bromures peuvent se fixer définitivement sur certaines résines, dont le pouvoir d'échange chute en conséquence.

Nous basant sur ces références, nous avons voulu déterminer s'il existe des concentrations limites d'halogénures qu'il convient de ne pas dépasser sans risque de détérioration du pouvoir d'échange de la résine. Les essais sont réalisés sur de petits échantillons (31,5 grammes à 20 % d'humidité, soit 25 grammes desséchés), utilisés en colonnes, de résine Amberlite IRA-400. Il s'agit d'une résine du type ammonium quaternaire, fortement basique, souvent utilisée en raison de sa basicité élevée (enlèvement de la silice) et de sa bonne résistance à la température. La résine commerciale, livrée sous forme chlorure, est au préalable desséchée partiellement (jusqu'à 20 % d'humidité) puis tamisée : seuls, les grains de diamètres compris entre 0,435 et 1,05 mm sont retenus. La température est maintenue à $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

L'Amberlite IRA-400 est étudiée en cycle halogène- OH^- . Pour chaque cycle d'échange, la régénération est réa-

lisée par deux litres de solution normale de soude (80 grammes NaOH) ou de potasse (112 grammes KOH). La première régénération de la résine sous forme Cl^- (forme commerciale) est ainsi poussée à 95 % environ et libère 82 méq Cl^- par 25 grammes de résine supposée exempte d'eau (fig.20) : 82 méq Cl^- représentent le pouvoir maximum d'échange des échantillons.



Les 4 échantillons considérés sont respectivement saturés par les ions Cl^- (chlorures), F^- (fluorures), Br^- (bromures) et I^- (iodures). Les solutions de saturation (halogénures) sont utilisées à des concentrations croissantes, suivant le schéma ci-après :

- 1er cycle : solution au centième normale (0,01N)
- 2è cycle : solution au centième normale (0,01N)
- 3è cycle : solution au dixième normale (0,1N)
- 4è cycle : solution au centième normale (0,01N)
- 5è cycle : solution normale (N)
- 6è cycle : solution au centième normale (0,01N)
- 7è cycle : solution de concentration supérieure
à la normale (> N)
- 8è cycle : solution au centième normale (0,01N)

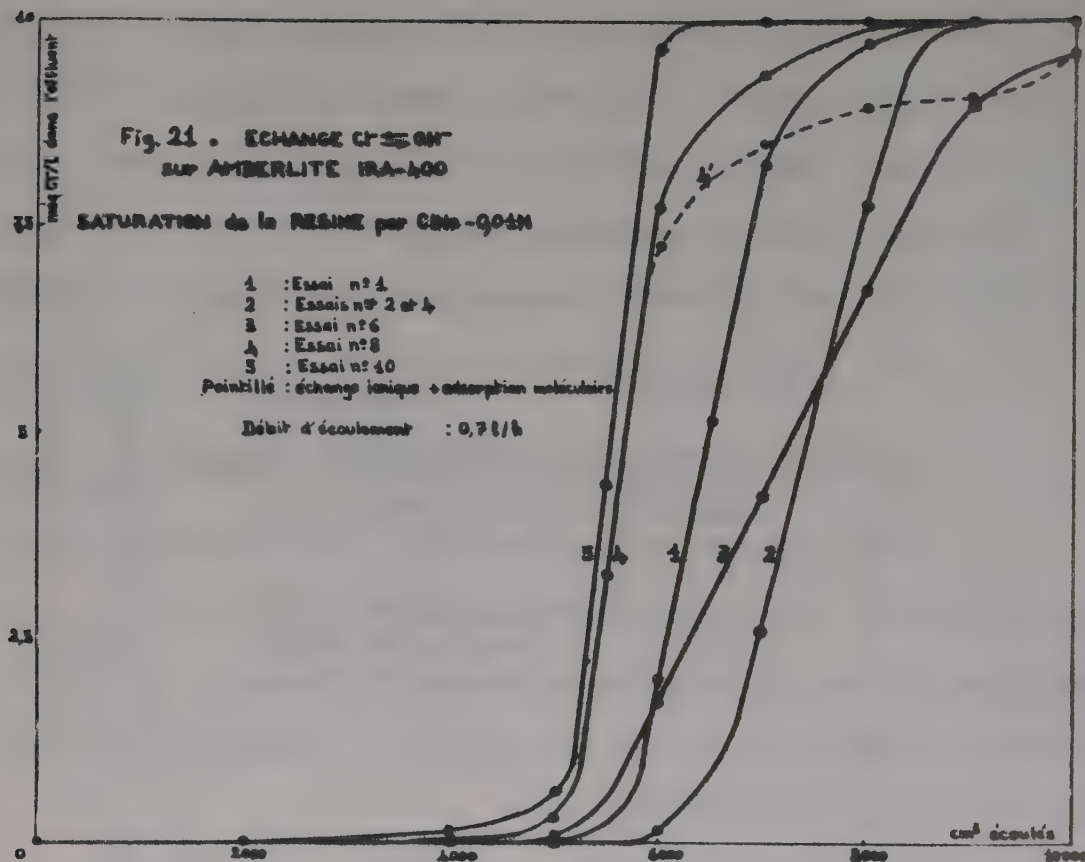
Pour chaque cycle considéré, nous mesurons la capacité totale d'échange correspondant à la saturation totale des échantillons, et la capacité utile d'échange correspondant à l'apparition d'ions halogènes, en quantité décelable (0,1 méq/l), dans l'effluent.



Le cycle d'échange est indépendant du cation contenu dans la solution. Ainsi, les résultats demeurent identiques lorsque la saturation de la résine est réalisée par des solutions 0,01N de ClNa, ClK ou Cl₂Ca.

La figure (21) représente les courbes de saturation de l'échantillon par des solutions de ClNa 0,01N, aux différents stades du schéma précisé ci-dessus.

La capacité totale d'échange de l'échantillon, déterminée pour chaque cycle, et la capacité utile mesurée uniquement pour les saturations par ClNa 0,01N, sont exprimées dans le tableau suivant :



N° des essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentrations des solutions de ClNa	0,01N	0,01N	0,1N	0,01N	N	0,01N	1,5N	0,01N	3N	0,01N
Capacité totale (meqCl^-)	64	71	73	71	78	69	80	58	72	55
Capacité utile (meqCl^-)	52	61		62		50		43		32

Poursuivons l'expérience. Les saturations alternées et répétées par des solutions de chlorures à concentrations élevées (solutions 3N) puis à concentration 0,01N indiquent une stabilisation du pouvoir total d'échange de la résine : l'échantillon régénéré fixe 54 à 56 méqCl⁻ lorsque la saturation est réalisée par ClNa 0,01N. Par contre, le rinçage de l'échantillon régénéré devient de plus en plus difficile ; la quantité d'eau de rinçage nécessaire pour enlever toute trace d'ions Cl⁻ dans l'effluent augmente considérablement. La capacité utile d'échange chute progressivement pour devenir pratiquement nulle après plusieurs cycles alternés : ainsi, l'échantillon ne permet plus d'obtenir un effluent exempt d'ions Cl⁻, bien qu'ayant conservé partiellement son pouvoir d'échange. Le phénomène se reproduit quelles que soient les solutions de régénération utilisées (NaOH, KOH ou CO₃ Na₂) et quelles que soient les concentrations de ces solutions ; il est également indépendant du débit d'écoulement des solutions de saturation et de régénération.

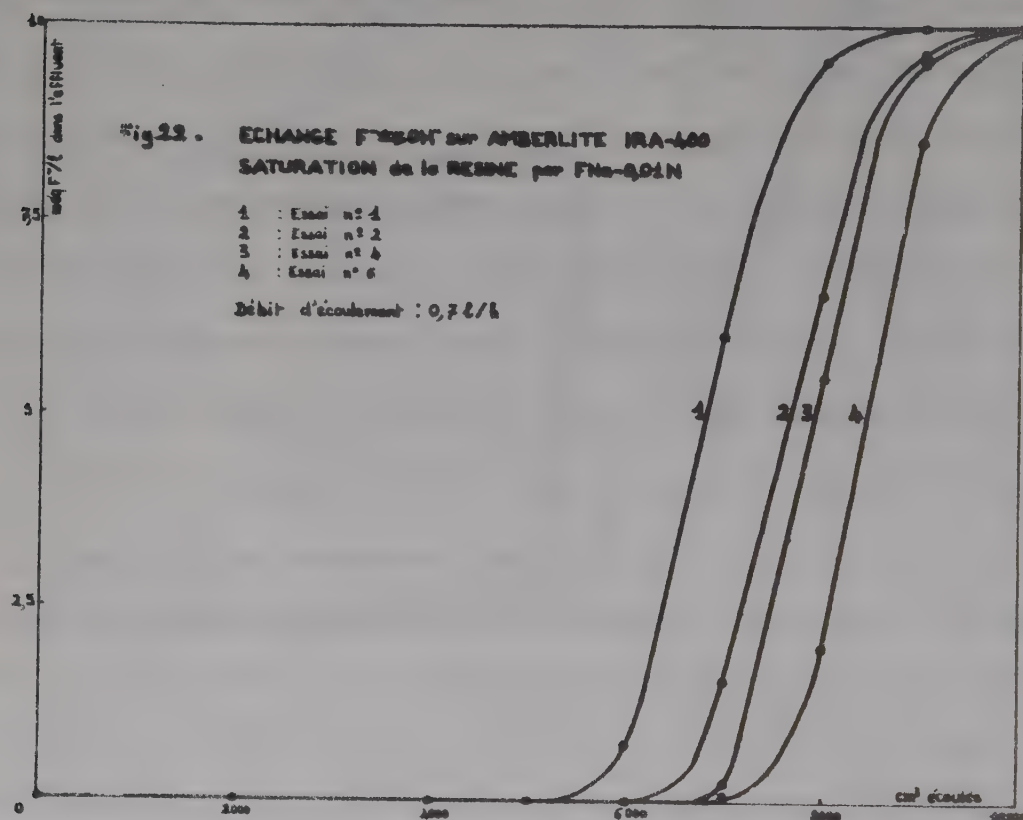


La saturation de la résine est réalisée par écoulement de solutions de fluorure de sodium neutre FNa, dont la concentration croît jusqu'à la limite de solubilité (solution normale).

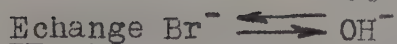
L'ion fluor n'est pas dosé directement : la con-

centration d'ions F^- échangés est déterminée par la mesure de la concentration d'ions OH^- rejetés dans l'effluent.

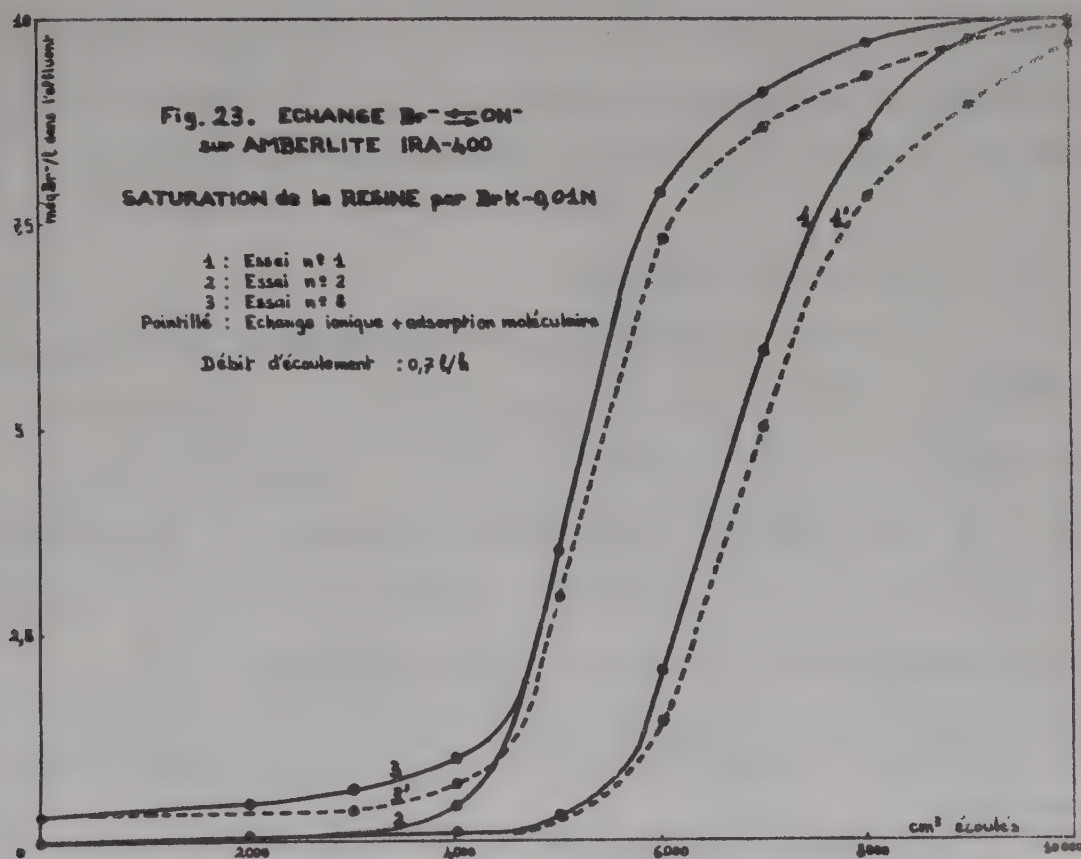
Le tableau ci-après exprime les capacités d'échange de l'échantillon pour les cycles considérés (fig.22).



N° des essais	1	2	3	4	5	6
Concentrations des solutions de FNa	0,01N	0,01N	0,1N	0,01N	N	0,01N
Capacité totale (méq F^-)	65	77	80	78,5	81	81
Capacité utile (méq F^-)	57	64		70		73



L'échantillon étudié est saturé par des solutions de bromure de potassium BrK. La figure (23) donne les courbes de saturation de la résine par des solutions de BrK 0,01N, pour les différents stades de l'étude envisagée, tandis que les capacités totale et utile d'échange sont exprimées dans le tableau ci-dessous :



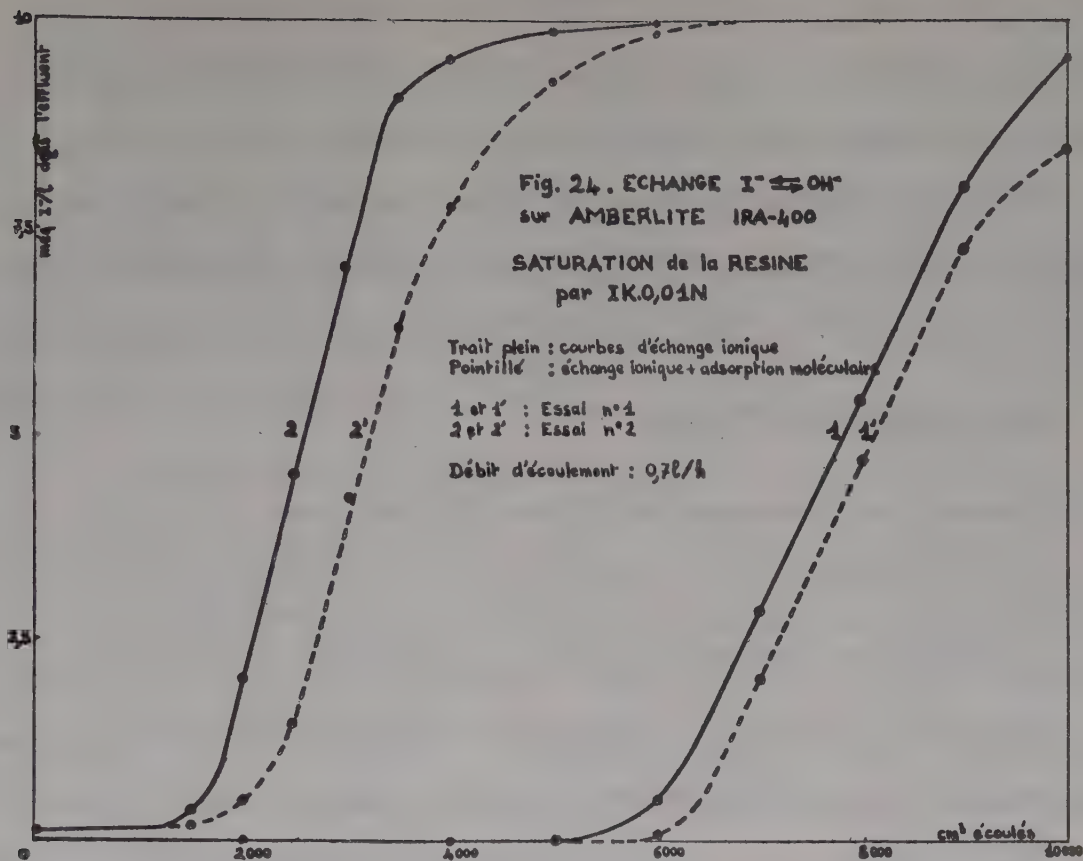
N° des essais	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentrations des solutions de BrK	0,01N	0,01N	0,1N	0,01N	N	0,01N	3N	0,01N
Capacité totale (mégBr ⁻)	69	52	59	52	57	52	54	51
Capacité utile (mégBr ⁻)	45	36		37		0		0

Il est à noter, comme l'indique la figure (23), qu'à la fin des périodes de saturation la quantité d'ions Br^- retenus est supérieure à la quantité d'ions OH^- rejetés par la résine. Le phénomène d'échange ionique ne peut donc être considéré seul : il est complété par un phénomène d'adsorption. Le dosage de l'ion K^+ dans l'effluent montre par ailleurs que le cation est retenu par la résine dans les mêmes proportions que l'anion adsorbé : il s'agit donc d'une adsorption moléculaire. Autrement dit, la résine sous forme Br^- possède un pouvoir d'adsorption des bromures.



Le nouvel échantillon de résine Amberlite IRA 400 étudié subit deux cycles d'échange complets ; la saturation est réalisée par une solution d'iodure de potassium IK utilisé à la concentration de 0,01N. Les courbes de saturation (fig.24) mettent en évidence une chute importante du pouvoir total d'échange de la résine se produisant dès le second cycle, tandis que le pouvoir utile devient nul (tableau ci-dessous).

N° des essais	1	2
Concentrations des solutions de IK	0,01N	0,01N
Capacité totale (méq I^-)	81	29
Capacité utile (méq I^-)	55	0



Le même échantillon soumis à de nouveaux cycles d'échange utilisant des concentrations plus importantes d'iodures conserve une capacité totale d'environ 29 méq I^- ; quant à la capacité utile, elle demeure nulle.

Cette chute de l'efficacité de l'Amberlite IRA-400 est également constatée pour des concentrations moindres d'iodures (0,005N) et se manifeste indifféremment avec l'iodure de sodium et avec l'iodure de potassium. D'autre part, le pouvoir d'échange de la résine vis-à-vis des autres halogénures se trouve affecté dans les mêmes proportions : ainsi, l'échantillon étudié en cycle $I^- \rightleftharpoons OH^-$ conserve une capacité totale de 29 méq Cl^- en cycle $Cl^- \rightleftharpoons OH^-$, tandis que sa capacité utile est nulle. Notons que le phénomène d'adsorption constaté pour les bromures est reproductible pour les iodures : l'iode est partiellement retenu par adsorption et le dosage du cation dans

l'effluent montre qu'il s'agit encore d'une adsorption moléculaire. Ceci confirme les résultats obtenus par Sansoni [14] sur les résines anioniques de fabrication allemande.

Remarquons enfin qu'une régénération plus poussée de l'échantillon améliore le pouvoir total d'échange de la résine, cependant que le pouvoir utile reste nul.

Conclusions de l'étude

L'étude de l'échange halogène $\rightleftharpoons \text{OH}^-$ sur la résine Amberlite IRA-400 permet de tirer plusieurs conclusions :

1 - Pour une quantité fixée de solution régénérante (2 litres de soude normale), la capacité totale d'échange de la résine varie avec l'halogénure considéré. Elle décroît dans le sens $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, ce qui traduit la décroissance de l'efficacité de la régénération.

2 - La capacité totale d'échange varie avec la concentration des solutions d'halogénures : de façon générale et à condition de ne pas dépasser une concentration limite variable suivant l'halogénure, elle croît avec la concentration des solutions de saturation. Ainsi, la capacité totale d'échange de l'Amberlite IRA-400 est une fonction croissante de la concentration des solutions :

- de fluorures, sans limite de concentration
- de chlorures, jusqu'à la concentration 1,5N
- de bromures, jusqu'à la concentration déci-normale

D'autre part, pour une solution donnée d'halogénure utilisée à une concentration déterminée, la capacité totale d'échange dépend des cycles subis antérieurement par la résine : par exemple, la comparaison des deux premiers cycles d'échange avec saturation par des solutions 0,01N d'halogénures montre que la capacité totale est supérieure dans le second cycle pour les fluorures et les chlorures ; ceci peut s'expliquer par l'augmentation du diamètre des pores de la résine au cours du premier cycle d'échange, les ions F^- et Cl^- pénétrant ainsi plus profondément dans la masse de l'échangeur au cours des cycles suivants. Le phénomène contraire est observé pour les bromures et les iodures : la régénération de la résine sous forme Br^- ou I^- étant moins efficace, la capacité d'échange est inférieure dans le second cycle.

En ce qui concerne la capacité utile d'échange, celle-ci subit des variations analogues à celles constatées sur la capacité totale. Toutefois, les concentrations limites observées précédemment sont diminuées. En particulier, si nous considérons l'échange $Cl^- \rightleftharpoons OH^-$, la courbe 3 de la figure (21) fait ressortir une chute de la capacité utile bien que la capacité totale d'échange soit pratiquement inchangée.

3 - Pour les bromures et surtout pour les iodures, la résine Amberlite IRA-400 est non seulement douée d'un pouvoir d'échange ionique mais aussi d'un pouvoir d'adsorption moléculaire. La figure 21 (courbe 4') montre que le phénomène est

également observé pour l'équilibre $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{OH}^-$, après dégradation partielle du pouvoir d'échange de la résine. Le pouvoir adsorbant de la résine se développe au fur et à mesure que progresse l'échange ionique : il est plus important à la fin de l'échange qu'au début. La vitesse d'adsorption est essentiellement fonction du débit d'écoulement : elle croît lorsque le débit décroît. Enfin, les molécules adsorbées sont rejetées dans l'effluent par les solutions de régénération de la résine.

4 - L'étude réalisée met en évidence l'existence d'une concentration limite d'halogénure au-delà de laquelle une dégradation du pouvoir d'échange de la résine peut être constatée. Cette limite, variable avec l'halogénure considéré, se manifeste par une décroissance de la capacité utile puis de la capacité totale et par un allongement des périodes de rinçage. Pour la résine Amberlite IRA-400, les concentrations limites suivantes sont observées :

- fluorures : aucune limite
- chlorures : concentration 0,5N
- bromures : concentration 0,05N
- iodures : dégradation du pouvoir d'échange pour les concentrations mêmes faibles (capacité utile d'échange toujours nulle)

En particulier, les iodures apparaissent comme un poison de l'Amberlite IRA-400, quelle que soit leur concentration : dès le second cycle, il est impossible d'obtenir un effluent exempt d'ions I⁻ en utilisant des solutions

d'iodures comme solutions de saturation.

L'empoisonnement de la résine est indépendant du débit d'écoulement ainsi que de la nature et de la concentration des solutions de régénération.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer le phénomène. Nous en retiendrons deux, celles-ci pouvant d'ailleurs se manifester simultanément :

- la destruction partielle de la structure chimique de la résine : il est curieux de constater que la chute de la capacité totale d'échange de la résine se stabilise autour de limites déterminées (55 méq pour les chlorures, 52 méq pour les bromures et 29 méq pour les iodures, dans l'étude réalisée); ceci semblerait indiquer une destruction partielle et sélective des fonctions amines quaternaires, le degré de destruction dépendant de l'halogénure considéré. D'autre part, la coloration jaune fortement prononcée de l'effluent, lorsque la saturation est réalisée par des solutions de chlorures à concentration supérieure à N, indique une solubilisation partielle de la résine, cette solubilisation pouvant correspondre à la destruction partielle des fonctions amines ; notons que la coloration de l'effluent n'est pas observée pour les iodures.

- le colmatage des pores de la résine : la dimension des ions halogènes croît dans le sens



La régénération de la résine est d'autant plus diffi-

cile que l'ion de saturation est gros, l'ion le plus gros diffusant le plus lentement dans la masse de la résine. D'autre part, le blocage des pores de la résine peut être provoqué par les ions de diamètre important et est favorisé par la multiplication de ces ions (augmentation de la concentration des solutions). Cette hypothèse semblerait confirmée par le fait que les résines à structure peu poreuse, telle que la Duolite A4, n'échangent pratiquement pas les iodures et qu'au contraire les résines très poreuses, telle que l'Amberlite IRA-401, échangent les ions I^- sans risque de colmatage des pores : dans le premier cas, le faible diamètre des pores rend impossible la pénétration des ions I^- dans la résine, tandis que dans le second cas, les pores sont suffisamment gros pour assurer la libre diffusion de ces ions.

Notons enfin que l'empoisonnement de nombreux échangeurs anioniques par destruction de la structure physico-chimique de la résine est constaté en présence d'eaux riches en nitrites. Le phénomène peut s'expliquer par une réaction de diazotation qui entraîne la destruction de la capacité d'échange de la résine:



Il existe toutefois des résines anioniques qui, ne subissant pas le processus de dégradation par l'acide nitreux, conservent leur pouvoir d'échange.

SALISSEMENT DES RESINES CATIONIQUES

Le salissement des résines échangeuses par les matières organiques contenues dans les eaux traitées est souvent invoqué comme étant la cause principale de la décroissance progressive de l'efficacité des échangeurs d'ions. On a souvent constaté, et notamment aux U.S.A. dans la région de Philadelphie, que l'empoisonnement des résines correspond à des eaux très riches en matières organiques. Par contre, les eaux très pures, exemptes de produits organiques, ne provoquent pas un tel empoisonnement.

Il semble qu'on ait parfois exagéré le rôle néfaste des matières organiques. Souvent, une étude plus approfondie des eaux traitées a montré que la pollution de la résine était indépendante de la teneur en matières organiques. Il s'est même avéré quelquefois que la pollution était fictive et ne s'expliquait que par l'insuffisance ou la mauvaise utilisation des installations.

En réalité, les matières organiques susceptibles d'empoisonner les résines échangeuses sont en nombre limité. En ce qui concerne le comportement des résines anioniques, plusieurs examens approfondis ont été réalisés tant à l'échelle industrielle qu'en laboratoire.

Amber Hi Lite [15] a étudié le mécanisme de fixation des macromolécules organiques sur les résines anioniques

fortement basiques du type Amberlite IRA-400 et IRA-410 ; la mesure de l'empoisonnement est réalisée directement par titrage des résines au moyen du sulfate cérique en milieu acide, mais la méthode n'est pas applicable pour les résines du type faiblement basique, en raison de leur oxydabilité trop élevée.

Dans une étude récente, Frisch et Kunin [16] ont recherché systématiquement l'importance des acides organiques dans la dégradation lente et irréversible des fonctions échangeuses d'anions. Le "salissement" des résines anioniques est dû à la fixation par échange d'acides organiques à grandes molécules : ce sont les acides humiques, contenus dans les eaux de surface et résultant de l'oxydation de produits naturels tels que la cellulose et la tourbe. Ces acides diffusent lentement dans la masse de la résine et s'y accumulent en échangeant les liaisons normales d'échange. Les acides à grandes molécules apparaissent les moins diffusibles et les plus liés, si bien qu'il est difficile de les rejeter par régénération de la résine. Il en résulte une chute progressive de la capacité d'échange de la résine anionique pour les ions et acides minéraux contenus dans l'eau brute. La meilleure technique de limitation du salissement consiste d'une part à améliorer la qualité de l'eau brute par des traitements appropriés (élimination d'une partie des matières organiques par floculation et filtration lente sur sable, réduction des dimensions moléculaires des corps salissants par oxydation et par chloration)

et d'autre part à protéger les lits échangeurs par un "lit déboueur" : celui-ci peut être constitué par un échangeur anionique sous sa forme chlorure, dont la structure est très poreuse et possède un degré de réticulation relativement faible (Amberlite IRA-401, par exemple) ; une telle résine échange les acides organiques et est régénérée par de fréquents lavages aux solutions de ClNa 2N ; l'addition de NaOH 1,5N et l'élévation de température améliorent l'efficacité de la régénération.

Afin de compléter l'étude du salissement des échangeurs, nous avons voulu déterminer le comportement des échangeurs cationiques en présence des matières organiques. Les essais portent sur des échantillons (environ 25 grammes de résine sèche) de Dowex 50, utilisés en colonnes. La résine est saturée par des solutions de Cl_2Ca 0,01N, tandis que la régénération est obtenue par des solutions normales d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium, à raison d'un litre de solution régénérante par cycle.

Deux types de produits organiques sont considérés dans l'étude réalisée : les acides humiques et les tanins, substances assez répandues dans les eaux traitées.

Influence des acides humiques

De structure chimique complexe et souvent mal définie, les acides humiques sont extraits sous forme d'humates

de sodium par lessivage de la tourbe à la soude. Ils sont solubles dans l'eau, à laquelle ils communiquent une coloration prononcée (eaux des tourbières par exemple). Leur concentration dans les eaux traitées est déterminée par dosage des matières organiques au permanganate de potassium en milieu acide et évaluée en milligrammes d'oxygène consommés par litre d'effluent ($\text{mg O}_2/\text{l}$).

La résine cationique, considérée sous sa forme Ca^{++} , H^+ ou Na^+ , est soumise, pendant des temps variables, au contact de solutions d'acides humiques dont la concentration croît progressivement :

- 1) - concentration 5 $\text{mg O}_2/\text{l}$
- 2) - concentration 50 $\text{mg O}_2/\text{l}$
- 3) - concentration 100 $\text{mg O}_2/\text{l}$
- 4) - concentration 500 $\text{mg O}_2/\text{l}$
- 5) - concentration 2500 $\text{mg O}_2/\text{l}$

Le tableau suivant résume la suite des essais réalisés sur un échantillon de Dowex 50 dont la capacité initiale d'échange est de 98 még Ca^{++} .

La capacité d'échange de l'échantillon, mesurée en milliéquivalents de calcium fixés par la résine lorsque la saturation est réalisée par $\text{Cl}_2\text{Ca } 0,01\text{N}$, décroît légèrement (chute de 6 à 7 % de la capacité initiale). La décroissance du pouvoir d'échange est pratiquement indépendante de la forme considérée de la résine (Ca^{++} , H^+ ou Na^+) et de la teneur

des eaux en acides humiques, à condition toutefois que cette teneur atteigne 50 mg O₂/l.

Numéros des Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
Forme du Dowex 50	Na ⁺	H ⁺	Ca ⁺⁺	H ⁺	Ca ⁺⁺	H ⁺	Ca ⁺⁺	Na ⁺
Concentration des solutions d'acides humiques (mg O ₂ /l)	5	50	50	100	500	2500	2500	2500
Durée de contact	1 heure	1 heure	1 heure	24 heures	24 heures	1 mois	1 mois	1 mois
Capacité d'échange de l'échantillon après contact	98 méq	97 méq	96 méq	92 méq	91,5méq	95méq	94méq	93méq

D'autre part, l'essai numéroté 5 est suivi d'un rinçage de l'échantillon par un litre de soude décinormale. La capacité initiale d'échange est régénérée tandis que l'analyse de l'effluent révèle le rejet d'une petite quantité (15 mg O₂/l) de matières humiques par la résine.

En conséquence, les matières humiques n'ont qu'une faible influence néfaste sur l'échange dans les résines cationiques. La capacité d'échange peut être restituée intégralement par rinçage de la résine à la soude.

Influence des tanins

Matières organiques d'origine animale, les tanins

se rencontrent en quantités importantes dans certaines eaux industrielles, notamment dans les effluents provenant des traitements des peaux et des cuirs. Solubles dans l'eau, ils lui communiquent une couleur verdâtre en milieu neutre ou alcalin, tandis qu'en milieu acide, l'eau demeure incolore.

Le tableau suivant exprime les capacités d'échange (en méq Ca^{++}) d'un échantillon de Dowex 50 (capacité initiale = 114 méq Ca^{++}) soumis au contact de solutions de tanins, (tanin A.L.S.R.) aux concentrations de 1 et 10 grammes par litre et pendant des temps variant de 1 heure à 1 mois.

Numéros des Essais	1	2	3	4	5
Forme du Dowex 50	Ca^{++}	H^{+}	Ca^{++}	H^{+}	H^{+}
Concentrations des solutions de tanins	1g/l (ou 750 mg O_2 /l)	1g/l	10g/l (ou 7500 mg O_2 /l)	10g/l	
Durée de contact	1 heure	1 heure	1 mois	1 mois	
Capacité d'échange après contact	112 méq	112 méq	96 méq	95 méq	108 méq

Les résultats obtenus révèlent une chute notable, environ 17 %, de la capacité d'échange de l'échantillon, lorsque la concentration des solutions de tanins et la durée de

contact deviennent importantes. Le phénomène s'accompagne d'un noircissement très prononcé du Dowex 50 et est favorisé par la forme Ca^{++} de la résine.

Le rinçage de l'échantillon par un litre de soude demi-normale restitue le pouvoir initial d'échange (essai 5), tandis que les molécules organiques fixées par la résine sont refoulées dans l'effluent (consommation en MnO_4K : 20 mg O_2 /l pour un litre de NaOH N/2).

En conclusion, les essais réalisés démontrent que les matières organiques (acides humiques et tanins) ne provoquent pas l'empoisonnement du Dowex 50, contrairement à l'effet constaté sur les résines anioniques. Cependant, la capacité d'échange de la résine cationique baisse progressivement ; elle peut être régénérée par des rinçages périodiques à la soude.

Il en résulte, d'autre part, que le "lit déboueur" destiné à protéger les échangeurs anioniques de l'empoisonnement par les composés organiques, peut être placé, dans une installation de déminéralisation, immédiatement après le lit échangeur de cations.

LEAKAGE A TRAVERS LES ECHANGEURS CATIONIQUES

Sur de nombreuses installations industrielles de déminéralisation, on a pu constater pendant la période d'adoucissement des fuites anormales d'ions qui abaissent de

façon notable le taux de déminéralisation de l'eau. La résistivité de l'effluent est réduite à quelques dizaines de milliers d'ohms-cm et s'avère souvent insuffisante dans les applications industrielles, notamment pour la fabrication de certains produits chimiques et pharmaceutiques, pour l'industrie électronique (fabrication de condensateurs électriques) et pour l'obtention d'eau d'appoint des chaudières haute pression ou à vaporisation totale.

Dans une étude théorique du phénomène, Bachelart [17] souligne que l'importance et la nature des fuites cationiques est essentiellement fonction de trois facteurs :

- la nature et le type de la résine considérée (charbons ou polystyrènes à radicaux sulfoniques ou carboxyliques).

- le taux de régénération utilisé

- la minéralisation de l'eau traitée

Deux remèdes sont proposés afin de limiter les fuites ioniques :

- d'une part, l'utilisation d'appareils à lits mélangés qui permettent d'obtenir des eaux de haute qualité mais dont la réalisation pratique présente de nombreuses difficultés.

- d'autre part, la mise en oeuvre de deux couples de déminéralisation placés en série : l'eau obtenue est de qualité moindre, mais le fonctionnement d'une telle instal-

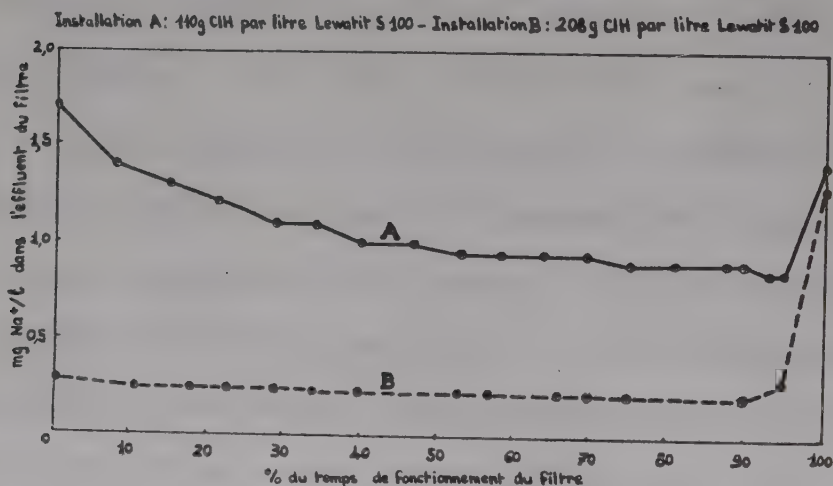
lation ne présente pas d'inconvénient majeur. La qualité de l'eau peut d'ailleurs être améliorée par recyclage de l'effluent sur le second couple de déminéralisation.

Richter [18] étudie plus spécialement le phénomène de "leakage" de sodium (fuites de Na^+), souvent observé sur les installations présentant une colonne cationique qui fonctionne en cycle hydrogène. Les eaux traitées renferment généralement des ions Ca^{++} , Mg^{++} et Na^+ , dont l'affinité d'échange pour la résine cationique est différente. D'abord retenus par l'échangeur sous forme H^+ , les ions Na^+ sont ensuite déplacés par les ions Ca^{++} et Mg^{++} et s'accumulent dans la partie inférieure du lit, si bien que la fin de l'échange se manifeste par l'apparition d'ions sodium dans l'effluent.

Pour des raisons économiques, la régénération de l'échangeur cationique par un acide minéral (ClH ou SO_4H_2) n'est pas poussée à 100 % : une partie du sodium demeure ainsi fixée sur la résine. Au cours du cycle suivant, pendant la période de saturation, le sodium résiduel est déplacé par les ions H^+ libérés par échange dans les couches supérieures du lit filtrant et refoulé dans l'effluent, dont la résistivité décroît : il y a fuite ou "leakage" de sodium. Importante au début du cycle, la fuite de Na^+ décroît progressivement pour devenir minimum à la fin de la saturation. D'autre part, le leakage est fonction de la minéralisation de l'eau brute et du taux de régénération de la résine : il

croît avec la teneur en sodium et décroît lorsque la régénération est plus poussée. La figure (25) montre les courbes de variations du leakage de sodium, observées sur deux installations industrielles identiques traitant des eaux de surface riches en sodium et de composition voisine, mais utilisant deux niveaux différents de régénération.

Fig. 25. LEAKAGE EN SODIUM DANS 2 FILTRES INDUSTRIELS



Plusieurs procédés sont préconisés pour limiter le leakage de sodium :

- arrangement du lit échangeur nouvellement régénéré : si on réalise un mélange uniforme du lit filtrant, le leakage n'est pas supprimé mais se trouve réparti uniformément pendant la durée de saturation, si bien que l'effluent conserve une qualité constante.

- régénération à contre-courant : si la régénération par ClH ou SO_4H_2 est effectuée à contre-courant, le sodium s'accumule dans la partie supérieure du lit, si bien que les variations du leakage se trouvent inversées : les fuites de sodium sont plus importantes en fin de saturation qu'en début.

- utilisation de deux lits filtrants séparés fonctionnant en cycle hydrogène : le filtre I retient surtout les cations bivalents (Ca^{++} , Mg^{++}) tandis que les ions monovalents (Na^+) s'accumulent sur le filtre II. La régénération est effectuée à contre-courant. Pendant la période de saturation, le filtre II, dont la régénération est très poussée, retient efficacement les ions Na^+ libérés par le filtre I.

- utilisation de deux lits filtrants, le premier fonctionnant en cycle sodium et le second en cycle hydrogène. Le filtre I transforme la minéralisation de l'eau brute en équivalent sodium, tandis que le filtre II réalise l'échange sodium-hydrogène. Ce procédé exige deux types de solutions régénérantes (sel de sodium et acide minéral).

En résumé, le leakage est un phénomène qui, bien que ne modifiant pas le pouvoir d'échange des résines, limite la qualité de l'eau déminéralisée ; il se manifeste souvent sous forme de fuites d'ions sodium. Il est combattu efficacement en agissant d'une part sur l'installation de déminéralisation (utilisation d'une double chaîne de désionisation ou d'une chaîne primaire suivie d'un lit mélangé) et d'autre part sur la période de régénération (régénération poussée et effectuée à contre-courant). Cependant, quels que soient le perfectionnement de l'installation et l'efficacité de la régénération de la résine, il est impossible d'obtenir un effluent

de résistivité infinie, car celle-ci est limitée par la constante de dissociation ionique de l'eau. Pratiquement, la qualité de l'eau sera fixée à priori par son utilisation industrielle et le schéma de l'installation de déminéralisation déterminé en conséquence.

STRUCTURE PHYSIQUE DE LA RESINE ECHANGEUSE D'IONS

L'étude du mécanisme de la diffusion ionique dans la masse des échangeurs d'ions ainsi que l'étude du colmatage observé sur les résines anioniques montrent que le phénomène d'échange d'ions est fonction de la structure physique de la résine échangeuse. En particulier, la porosité de la résine intervient comme facteur important dans l'échange ionique. Ainsi, considérons les échangeurs anioniques : les résines très poreuses (Amberlite IRA-401) retiennent facilement les macromolécules organiques (acides humiques,...) ou les gros ions (I^- ,...) et sont également régénérées sans difficulté ; par contre, les résines moyennement poreuses (Amberlite IRA-400) retiennent les ions I^- mais sont difficilement régénérées, tandis que les échangeurs à structure compacte (Duolite A4) n'échangent que très faiblement les ions I^- .

Il est donc intéressant de mettre en évidence la structure spongieuse de la résine échangeuse et de définir un diamètre moyen des pores pour chaque type de résine. C'est le but de l'étude réalisée au microscope optique puis au microscope électronique.

MICROSCOPIE OPTIQUE

Les micrographies sont obtenues au microscope optique Reichert, dont l'utilisation en métallographie est courante pour l'étude de la structure des alliages.

La mise au point du microscope est réalisée sur une section plane, disposée perpendiculairement à l'axe optique de l'appareil : l'observation directe du grain de résine de forme sphérique est donc impossible. Le grain préalablement englobé dans une matière plastique est observé suivant un plan de section droite de la sphère.

L'enrobage des grains de résine peut être obtenu par moulage à chaud (150°C) et sous pression (80 kg/cm^2) d'une matière englobante du type polymétacrylates (plexiglass) ; toutefois, des modifications de la structure physique de la résine sont mises en évidence. Il est préférable d'utiliser une substance plastique durcissant à froid : le moulage d'échantillons cylindriques obtenus à la température ambiante (20°C) et sous faible pression ($1\text{ à }2\text{ kg/cm}^2$) ; les grains de résine sont fixés uniquement sur les deux sections droites limitant le cylindre.

La préparation des sections planes est réalisée par polissage de l'échantillon à la toile émeri fine, suivi d'un finissage à la meule de feutre en présence d'un abrasif doux (poudre d'alumine). L'échantillon est ensuite soigneusement rincé à l'eau ; les poussières sont enlevées par dé-

collement d'une fine pellicule de vernis (collodion) après que celui-ci ait durci.

L'échantillon, observé par réflexion, est éclairé en incidence rasante afin d'accentuer les contrastes et de faire ressortir le relief.

La figure (26) montre un grain de résine Dowex 50 au grossissement $g = 200$. Les figures (27) et (28) représentent au grossissement $g = 800$ les micrographies respectives d'une résine cationique (Dowex 50) et d'une résine anionique (Dowex 1). Enfin, la figure (29) est une micrographie du Dowex 50 au grossissement 1600.

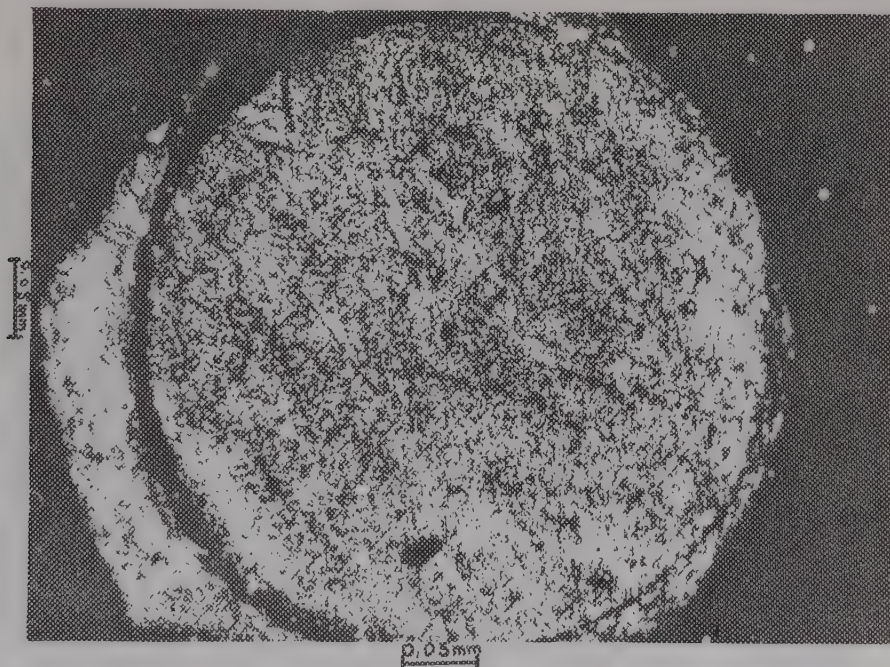


Fig. 26

Micrographie optique du Dowex 50.

Grossissement = 200.

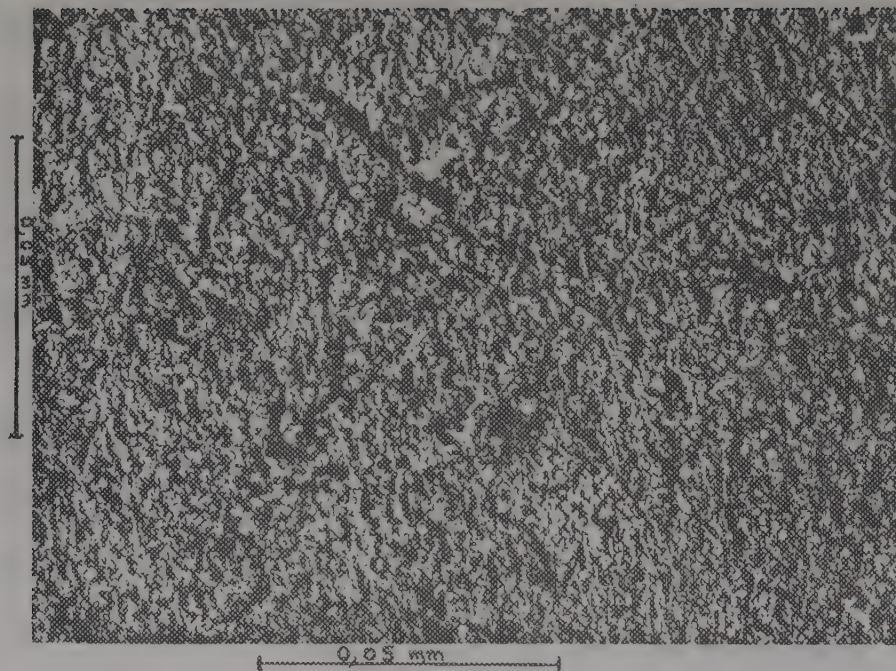


Fig. 27

Micrographie optique du Dowex 50.

Grossissement = 800.

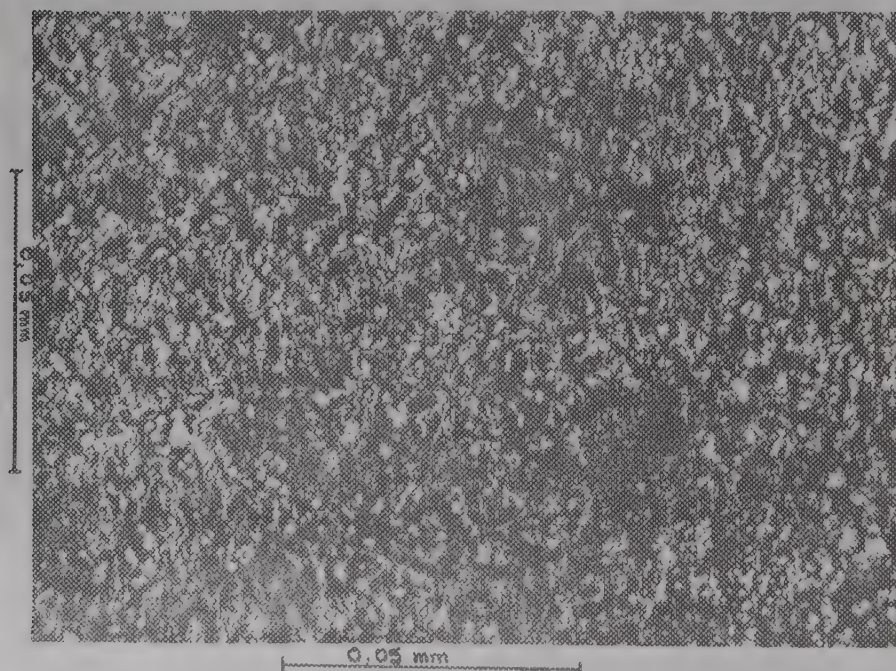


Fig. 28- Micrographie optique du Dowex 1.

Grossissement = 800.



Fig. 29

Micrographie optique du Dowex 50.

Grossissement = 1600.

Le grossissement 1600 est le grossissement maximum qu'il est possible d'obtenir en raison du faible pouvoir réflecteur de la résine et de l'impossibilité de réaliser une mise au point correcte au-delà de cette valeur du grossissement.

Les micrographies traduisent la nature spongieuse de la résine, mais ne permettent pas de mesurer le diamètre des pores : le pouvoir séparateur maximum atteint au grossissement $g = 1600$ est environ de $500 \text{ \AA}$. La structure de la

résine est sillonnée dans toutes les directions par des canaux dont le diamètre est de l'ordre du micron et qui permettent d'apprécier la résistance à l'usure mécanique de la résine ; il est en effet évident que la multiplication et surtout l'allongement de ces canaux favorisent l'effritement de la résine et donc son entraînement par les effluents traités.

L'étude plus complète de la porosité de la résine est réalisée au microscope électronique.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Plusieurs techniques d'utilisation du microscope électronique ont été préconisées, notamment en Allemagne, afin de déterminer, au niveau moléculaire, la structure physique des résines échangeuses. Des grossissements de l'ordre de 100 000 sont nécessaires pour pouvoir distinguer des détails de quelques dizaines d'angströms.

Blasius, Pittack et Negwer [19] ont étudié une résine anionique (Permutit-ES) en utilisant comme objets des empreintes de silice, qui reproduisent le relief des grains de la résine sous sa forme chlorure. Le Permutit-ES est au préalable saturé par un complexe d'hexachloro-platinate-4 puis réduit jusqu'au métal platine par une solution de sulfate d'hydrazine basique. Les répliques de silice, préparées par vaporisation de SiO_2 sur le platine, sont isolées après

destruction des fausses empreintes de platine. Des micrographies, prises à des grossissements variant de 45 000 à 100 000 montrent la structure poreuse de la résine ; les pores ont une section variable, le diamètre minimum mesurable étant de l'ordre de 20 à 30 Å.

Grubhofer (20) limite les erreurs d'expérimentation en observant directement la résine, sans avoir recours à l'intermédiaire des empreintes. La difficulté du procédé provient du faible pouvoir pénétrant des électrons, qui ne peuvent traverser des pellicules dont l'épaisseur dépasse le dixième de micron. Il est donc nécessaire de réaliser des coupes très minces dans la masse de la résine. Le résultat est atteint à l'aide du microtome Porter-Blum, dont le couteau en verre permet d'obtenir des coupes de 500 angströms d'épaisseur. La résine est au préalable solidement enrobée dans une matière plastique du type polymétacrylates, polymérisée à température relativement basse (48° C). Les essais portent sur un échangeur cationique (Dowex 50) considéré sous la forme uranyle qui accentue les contrastes. Le diamètre des pores est mesuré directement sur les micrographies obtenues ; le diamètre minimum atteint est environ de 30 Å. L'auteur a montré que la section des pores dépend du degré de pontage du noyau polystyrène par le divinylbenzène.

En réalité, les deux méthodes proposées présentent des inconvénients. Le premier procédé ne peut être appliqué

de façon générale et donne des micrographies dont l'interprétation est parfois aléatoire, tandis que le second provoque des déformations de la structure par l'élévation de température et surtout par la préparation de lames minces au couteau de verre.

Dans l'étude réalisée, nous avons essayé un troisième procédé, utilisant la technique métallographique de double empreinte. Les grains de résine, solidement encastrés dans la "corite" suivant la méthode indiquée pour l'étude au microscope optique, sont "cassés" à l'aide d'une lame très effilée. Les cassures obtenues ainsi que la matière d'enrobage des grains de résine sont recouvertes d'un vernis liquide (collodion ou cellolac) qui, ayant durci au bout de quelques heures, peut être décollé facilement. Cette première empreinte est ensuite soumise à une projection de carbone sous un vide d'environ 10^{-3} mm Hg, puis dissoute dans une solution d'acétate d'éthyle. La fine pellicule de carbone, recueillie sur une grille de cuivre, constitue la seconde empreinte directement observable au microscope électronique.

Trois grossissements différents sont utilisés : 6000 (fig.30) 13500 (fig.31 et 32) et 54000 (fig. 33).

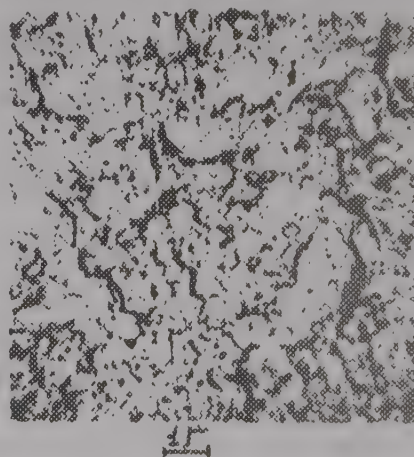


Fig.30

Micrographie du Dowex 50.

Grossissement = 6000.

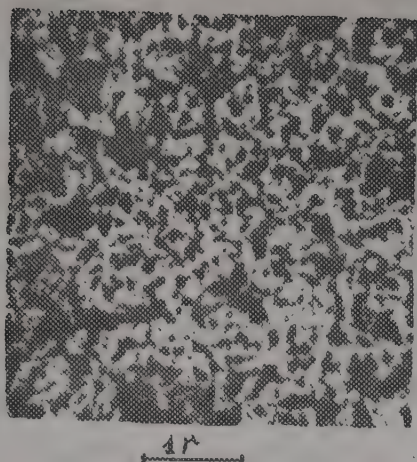


Fig.31

Micrographie du Dowex 50.

Grossissement = 13500.

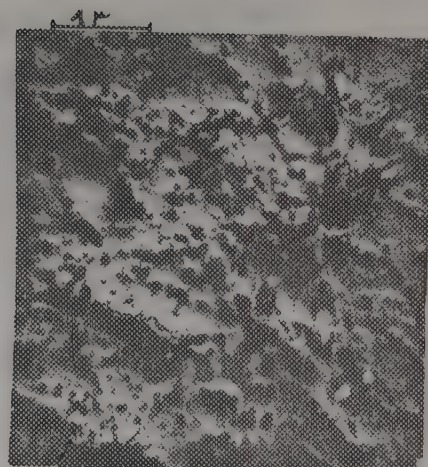


Fig.32

Micrographie du Dowex 50.

Grossissement = 13500.

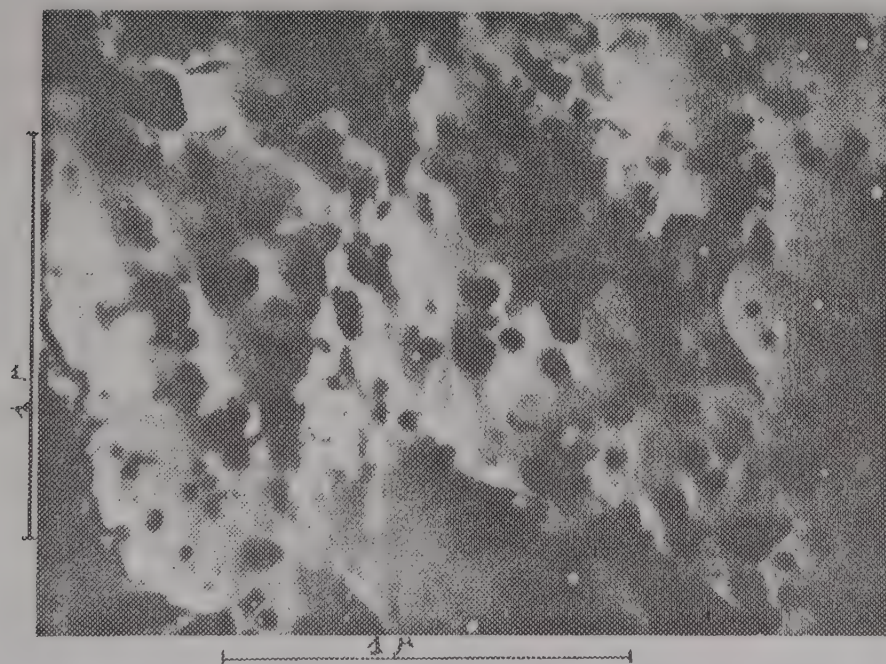


Fig. 33-Micrographie du Dowex 50

Grossissement = 54 000 (13500 x 4)

Les micrographies obtenues montrent la structure poreuse du Dowex 50, considéré sous sa forme sodium. Le diamètre limite atteint est environ de 100 Å.

Le relief des détails de dimensions inférieures à 100 Å n'est pas reproduit par la couche de vernis. La méthode proposée n'a donc qu'une portée limitée, inférieure aux possibilités d'utilisation du microscope électronique ; ce caractère est encore accentué par le fait qu'il est difficile d'obtenir des résultats reproductibles.

Dans ces conditions, une solution attrayante vient à l'esprit : supprimer la première empreinte et projeter directement le carbone sur la résine. Or, une nouvelle difficulté apparaît : il s'agit de décoller la pellicule de carbone formée sur la résine. Des essais ont été réalisés sur des membranes échangeuses utilisées en électrodialyse ; le décollement est provoqué par le courant électrique, la membrane constituant l'une des électrodes. En fait, aucun décollement n'a été constaté, quels que soient le bain d'électrolyse utilisé et le courant débité.

LA TOURBE, ECHANGEUR DE CATIONS

Les propriétés d'échange d'ions de certains composés naturels sont connues depuis de nombreuses années. En 1850, Thomas et Way [1 et 2] découvraient le phénomène d'échange ionique par l'étude du comportement des sols vis-à-vis de certains sels fertilisants tels que le sulfate d'ammonium et le chlorure de potassium. Les recherches ont été poursuivies en ce domaine, essentiellement en vue de leur application directe en agriculture.

Les argiles constituent une catégorie importante de sols possédant un pouvoir d'échange ionique. Hofmann [21] a étudié l'échange des ions alcalins (K^+ , NH_4^+ , ...) sur les minéraux argileux tandis que Schell et Jordan [22] ont montré que l'échange d'anions (Cl^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} , ...) est également observé sur les argiles pures. Tamers et Thomas [23] aux USA ainsi que Weiss [24] en Allemagne ont considéré plus spécialement les échanges cationique et anionique sur le kaolin. Les différents auteurs soulignent le rôle important

joué dans l'échange par les aluminosilicates, de formule générale $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, n.\text{SiO}_2, x.\text{H}_2\text{O}$ (n ayant des valeurs généralement comprises entre 5 et 6). Les aluminosilicates constituent l'élément de base des premiers échangeurs ioniques lancés sur le marché : ceux-ci sont soit des produits naturels (glauconites et bentonites) soit des produits synthétiques (gels siliceux) et sont désignés sous la dénomination générale de "zéolithes" ; ce sont habituellement les seuls échangeurs que les normes d'hygiène autorisent pour le traitement des eaux destinées à l'alimentation humaine.

Parallèlement aux aluminosilicates, les phosphates constituent un second groupe de composés minéraux naturels pouvant échanger certains cations. C'est ainsi que Bouchetal de la Roche et Pérot [25] ont étudié la fixation du calcium par le métaphosphate insoluble de Madrell fonctionnant en cycle sodium. Le phosphate de cellulose possède également de remarquables propriétés d'échange des ions à valence élevée ($\text{U}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \dots$) comme l'ont montré Head, Kember, Miller et Wells [26].

L'acide alginique et les alginates constituent un troisième groupe de composés naturels doués d'un pouvoir d'échange ionique. Miyake [27] a notamment étudié la propriété d'échange de cations de l'alginate de calcium considéré en solution aqueuse et en milieu acide, tandis que Mongar et Wassermann [28] ont élaboré une étude cinétique de l'échange $\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$ sur les gels d'alginates gonflés.

Une catégorie importante d'échangeurs ioniques naturels comprend certains charbons, tels que les charbons de l'Assam et de l'Inde. Balvant Rai Puri, Gurcharan Singh et Lekj Raj Sharma [29] ont en particulier observé l'échange de cations sur le charbon de bois de l'Inde. Par action de l'acide sulfurique concentré ou de l'anhydride sulfurique SO_3 , Liebnecht [30] en Allemagne et Smit [31] en Hollande préparèrent les premiers charbons sulfonés industriels pouvant fonctionner indifféremment en cycle hydrogène et en cycle sodium.

Au groupe des charbons, se rattachent les tourbes, dont les propriétés échangeuses varient avec l'origine et avec l'âge géologique. En considérant la fixation du calcium sur la tourbe de bois originaire de Middletown dans l'Etat de New-York, Dawson, Danielson et Cameron [32] ont élaboré une étude thermodynamique de l'équilibre $\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ dans la tourbe et ont ainsi calculé les énergies libres, enthalpies et entropies mises en jeu dans l'équilibre d'échange. Une étude générale de l'échange cationique sur les tourbes de Biélorussie est due à Bel'kevich et Chistova [33] ; les auteurs établissent le lien entre le pouvoir d'échange et l'âge de la tourbe et déterminent l'importance du pH de la tourbe et des solutions ; les relations théoriques de l'échange ionique sont vérifiées expérimentalement sur plusieurs types de tourbes. Enfin, Burkat [34] a montré que les tourbes

d'Ukraine peuvent également retenir les bases par adsorption moléculaire.

Complétant les résultats obtenus sur les tourbes originaires de l'URSS ou des USA, l'étude réalisée considère deux variétés de tourbes d'origine française : la tourbe de Brière (Loire-Atlantique) et la tourbe de Baupte (Manche). La tourbe de Brière est prélevée à faible profondeur (environ 80 cm), immédiatement au-dessous de la couche superficielle de terre végétale. Les prélèvements de la tourbe de Baupte sont effectués à deux niveaux différents (Sections 20 m et 73 m).

Avant expérimentation, la tourbe est broyée puis tamisée. La poussière ($\phi < 0,45$ mm) ainsi que les grains de diamètres supérieurs à 1,05 mm sont éliminés. Les essais d'échange cationique sont réalisés sur de petits échantillons de 25 g de tourbe sèche, utilisés en colonnes d'environ 10 cm de hauteur. La saturation des échantillons est obtenue par des solutions de concentration 0,01N et la régénération par des solutions normales d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium. Le débit d'écoulement des solutions de saturation est de 1 litre à l'heure ; il est de 0,4 l à l'heure pour les solutions régénérantes.

L'étude réalisée se divise en trois chapitres :

- l'étude de la saturation par les ions alcalins et alcalino-terreux des différents types de tourbes.

- la détermination de l'importance des acides humiques dans l'échange.

- le dosage des éléments minéraux dans chaque type de tourbe à l'état naturel.

ECHANGE CATIONIQUE SUR LA TOURBE

Les cycles d'échange suivants sont considérés successivement :

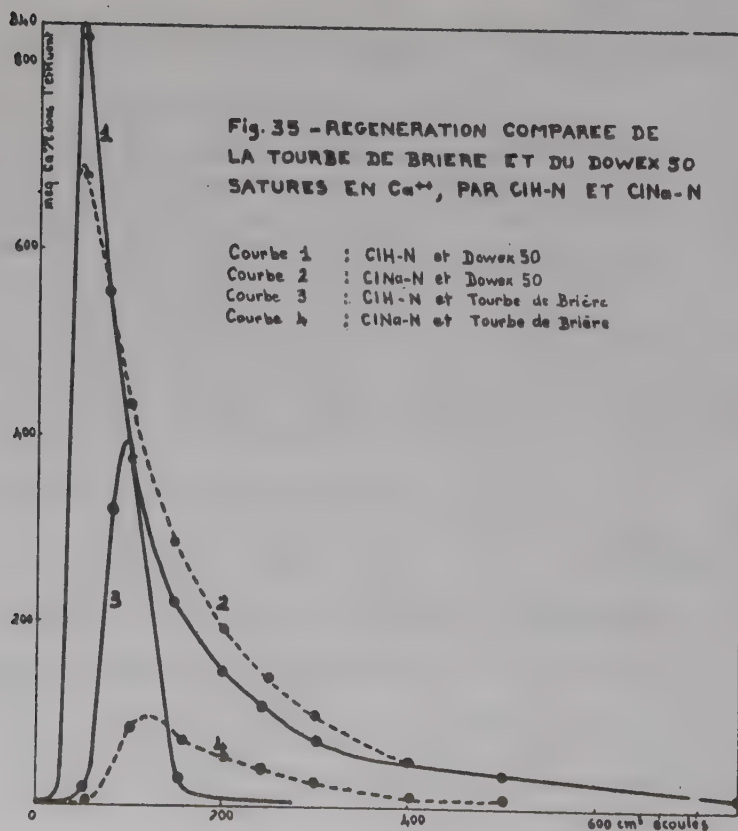
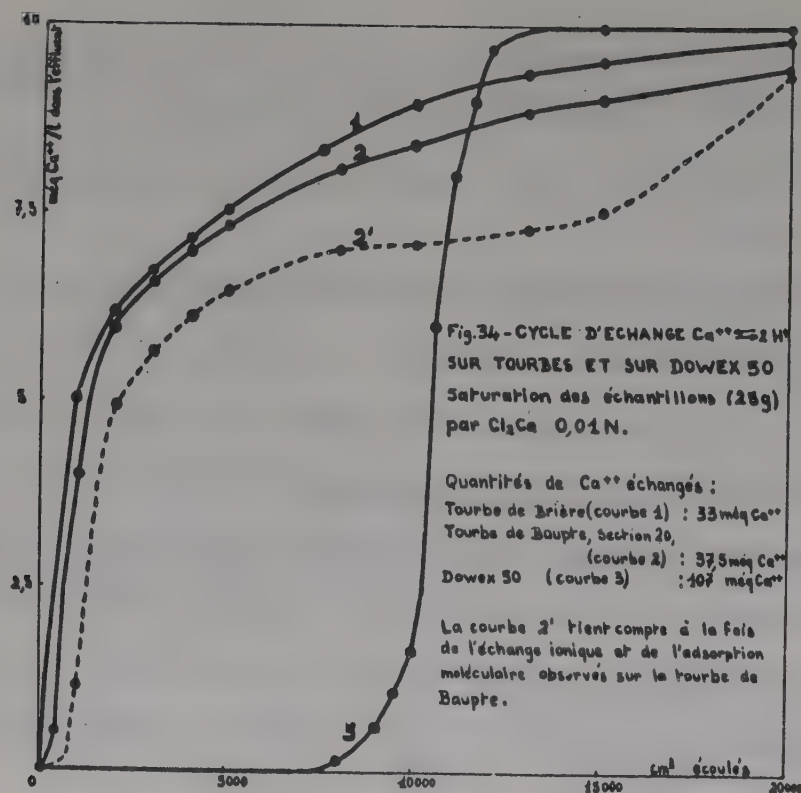


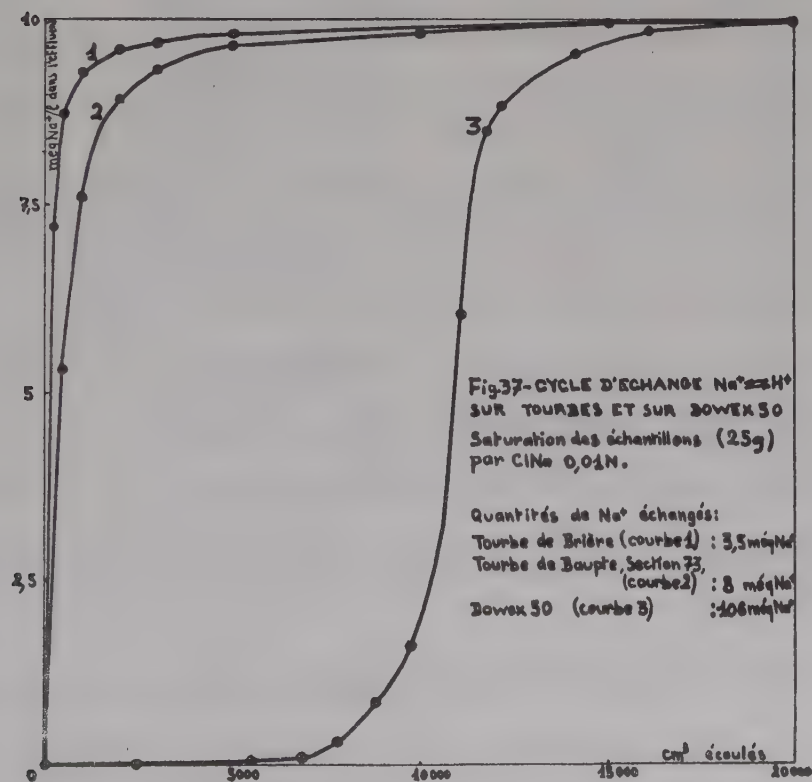
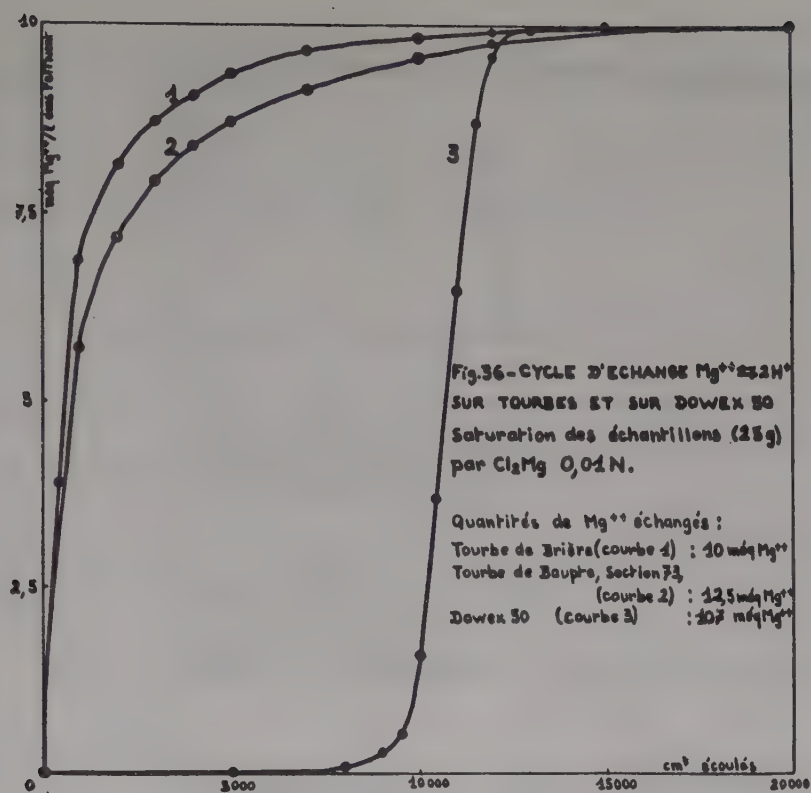
Dans ces équilibres, les ions à gauche sont les ions de saturation (solutions de chlorures à la concentration 0,01N) et les ions à droite les ions de régénération (solutions normales d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium)

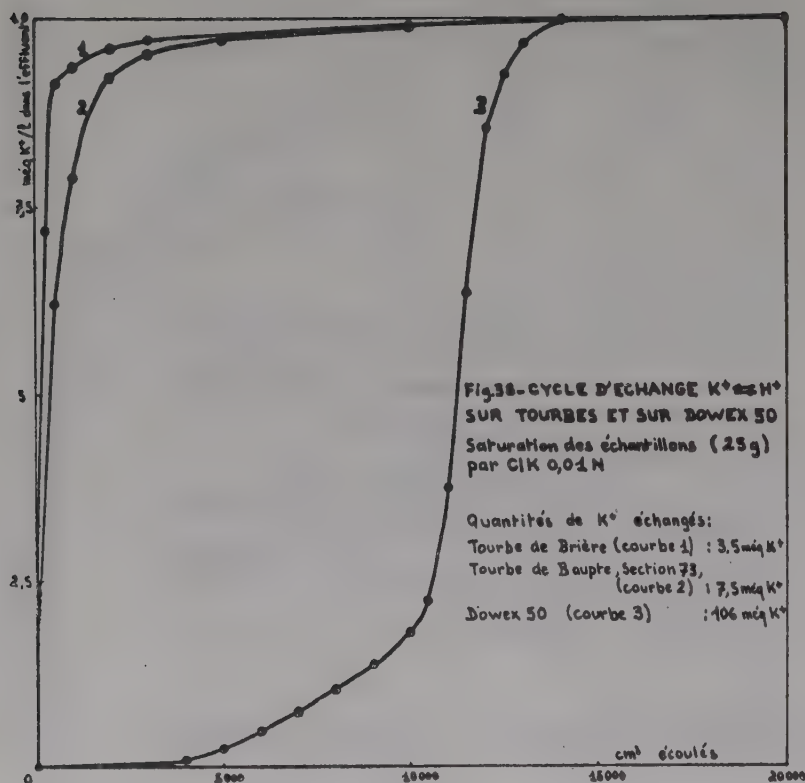
Le travail est complété par l'étude des cycles d'échange :



pour lesquels les solutions de régénération comme les solutions de saturation (Cl_2Mg et Cl_2Ca) sont utilisées à la concentration 0,01N.







Les différents essais sont réalisés sur les trois types de tourbes (tourbe de Brière et tourbes de Baupré prélevées dans les sections 20 et 73) ainsi que sur un échantillon de Dowex 50 (25 g de résine supposée exempte d'eau).

Les courbes de saturation correspondant aux cycles numérotés de 1 à 4 sont représentées respectivement par les figures(34),(36),(37),(38).La figure(35)représente les courbes de régénération par ClH N et ClNa N de la tourbe de Brière et du Dowex 50.

Notons que l'équilibre $Ca^{++} \rightleftharpoons 2H^+$ (fig.34) indique que la tourbe de Baupré sous forme H^+ possède non seulement un pouvoir de fixation du calcium par échange ionique mais

également un important pouvoir d'adsorption moléculaire du chlorure de calcium ; par contre, le pouvoir adsorbant de la tourbe de Brière est pratiquement nul.

Le tableau ci-après exprime les capacités d'échange rapportées au gramme de tourbe ou de résine pour les différents cycles d'échange considérés.

Echantillons	Echanges					
	$\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$	$\text{Mg}^{++} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$	$\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$	$\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$	$\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons \text{Mg}^{++}$	$\text{Mg}^{++} \rightleftharpoons \text{Ca}^{++}$
Tourbe de Brière	1,3 méq Ca^{++}	0,4 méq Mg^{++}	0,15 méq Na^+	0,15 méq K^+	1,35 méq Ca^{++}	1,35 méq Mg^{++}
Tourbe de Baupré Section 20	1,5 méq Ca^{++} échangés 1,2 méq Ca^{++} adsorbés					
Tourbe de Baupré Section 73	1,3 méq Ca^{++} échangés 0,85 méq Ca^{++} adsorbés	0,5 méq Mg^{++}	0,3 méq Na^+	0,3 méq K^+	1,25 méq Ca^{++}	1,25 méq Mg^{++}
Dowex 50	4,25 méq Ca^{++}	4,25 méq Mg^{++}	4,25 méq Na^+	4,25 méq K^+		

Tandis que le pouvoir d'échange du Dowex 50 est pratiquement indépendant de l'ion de saturation (alcalins ou alcalino-terreux), il apparaît que la capacité d'échange de la tourbe essayée en cycle hydrogène croît dans le sens :



C'est ainsi que la tourbe de Brière et la tourbe de Bauppte, sous forme H^+ , peuvent fixer de 5 à 10 fois plus de calcium que d'ions alcalins (Na^+ , K^+).

Inversement, les solutions de chlorure de sodium régénèrent difficilement la tourbe saturée en calcium, à l'opposé des solutions d'acide chlorhydrique (fig.35). Non seulement l'efficacité de la régénération est moindre avec le chlorure de sodium, elle n'est possible que pour des concentrations importantes de sel (solutions normales de $ClNa$). Au contraire, des concentrations même faibles de ClH permettent de régénérer la tourbe sous forme Ca^{++} : ainsi, la régénération est totale avec l'acide chlorhydrique au centième normal.

En cycle hydrogène, la capacité de saturation de la tourbe en magnésium (fig.36) est environ trois fois plus petite qu'en calcium. Par contre, la tourbe considérée sous forme calcium échange la totalité des ions Ca^{++} avec des ions Mg^{++} contenus dans les solutions de saturation et réciproquement (tableau ci-dessus). La tourbe joue ainsi un rôle tampon vis-à-vis des solutions de Cl_2Mg et de Cl_2Ca : sous forme Ca ,

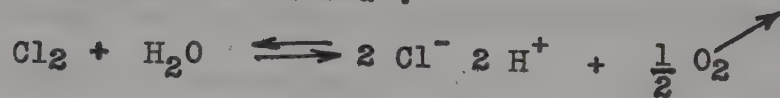
elle tend à fixer du magnésium et à rejeter du calcium et inversement, sous forme Mg, elle tend à fixer du calcium et à rejeter du magnésium ; dans le premier cas (tourbe sous forme Ca), la solution de régénération est une solution de Cl_2Ca et celle de saturation une solution de Cl_2Mg , et réciproquement dans le second cas (tourbe sous forme Mg).

La capacité d'échange de la tourbe apparaît donc conditionnée à la fois par l'ion de saturation (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++}) et par l'ion de régénération (H^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++}). Dans ces conditions, il est difficile de définir l'équilibre d'échange sur les tourbes. Il s'agit en réalité d'un pseudo-équilibre dans lequel l'échange d'ions est une adsorption superficielle plutôt qu'une distribution entre deux phases. Il est impossible de séparer nettement les ions adsorbés des ions dissous et donc de préciser les limites des couches retenues par l'échangeur ou se trouvant en solution. C'est ainsi que le lavage de la tourbe sous forme Ca par de l'eau bipermutée rejette progressivement le calcium en solution. L'étude théorique d'un tel équilibre est difficile et, en particulier, l'application des méthodes thermodynamiques ainsi que de la loi d'action de masses n'a qu'une validité très relative.

Influence de l'eau de chlore

Le passage de l'eau de chlore à travers une colonne de tourbe entraîne une décoloration très prononcée de la solu-

tion : le chlore est retenu par adsorption sur la tourbe. Si la tourbe est considérée sous forme calcium, la totalité du chlorure de calcium adsorbé est rejetée dans l'effluent (tourbe de Baupte). Une fraction du calcium échangé se trouve également déplacée ; ceci s'explique par l'ionisation partielle du chlore dans l'eau :



l'ion H^+ pouvant régénérer la tourbe.

D'autre part, le chlore détruit partiellement les matières organiques contenues dans la tourbe : un dépôt jaune se forme au-dessus de l'échantillon. Cette attaque est mise en évidence quelle que soit la forme de la tourbe (H^+ , Ca^{++} , ...) et n'entraîne aucune modification du pouvoir d'échange.

IMPORTANCE DES ACIDES HUMIQUES DANS L'ECHANGE

Les propriétés échangeuses d'ions des acides humiques et des humates sont connues depuis plusieurs décades. C'est ainsi qu'en 1927, Fischer et Fuchs [35] publiaient des travaux sur l'adoucissement de l'eau par les humates de sodium. Borrowman [36] montra que l'eau dure est adoucie par écoulement à travers une couche de lignite naturel, dont la régénération peut être obtenue par des solutions de chlorure de sodium. Plus récemment (1955), Kuczynski et Ramlau [37]

démontrèrent le rôle actif joué par les acides humiques dans l'échange constaté sur les lignites ; les auteurs comparèrent l'efficacité de l'échange sur des acides humiques isolés par action sur les lignites de la soude, du carbonate de sodium et du fluorure de sodium.

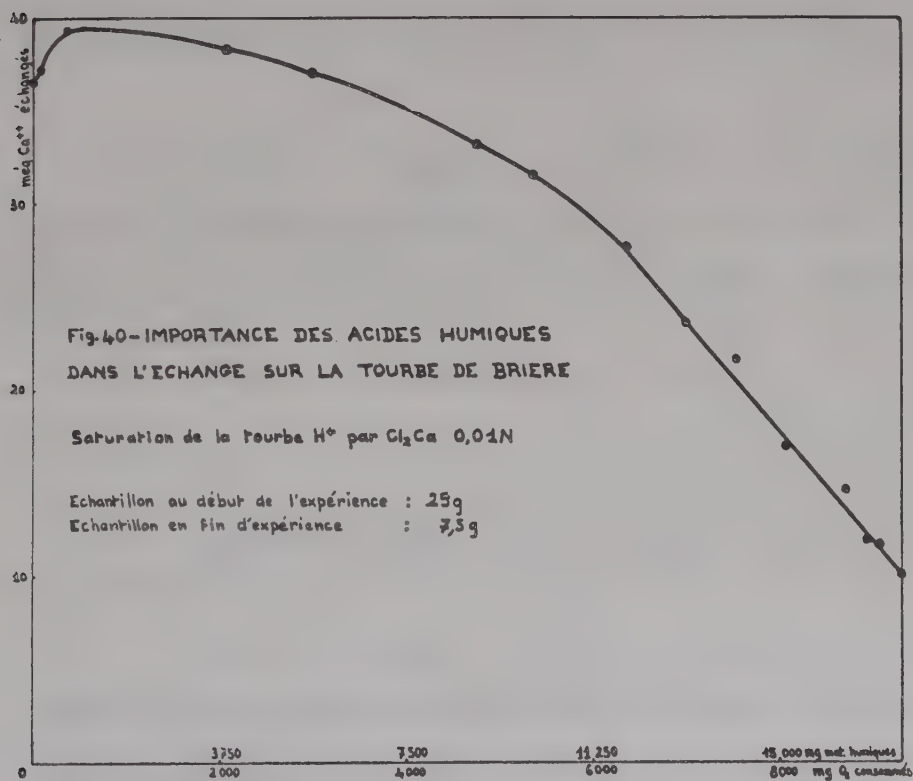
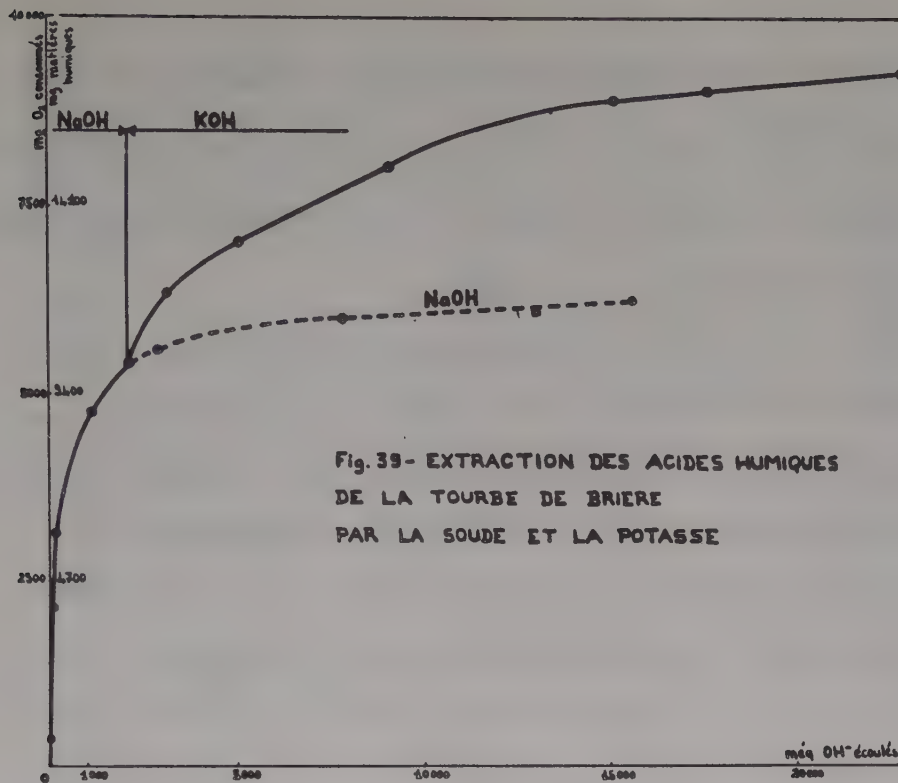
Les tourbes, comme les lignites, renferment des quantités notables d'acides humiques. Il est intéressant de déterminer l'importance de ces acides organiques dans l'échange cationique observé précédemment et de préciser en particulier s'ils constituent les seuls groupes actifs des tourbes.

L'étude proposée est réalisée sur un échantillon d'environ 25 g de tourbe de Brière, utilisé en colonne. Les acides humiques sont extraits par action progressive de la soude et de la potasse, sous forme d'humates solubles de sodium et de potassium. Ils sont dosés globalement suivant la méthode de dosage des matières organiques (oxydation à chaud par MnO_4K en milieu acide) et évalués en mg d'oxygène consommés. D'autre part, la connaissance de la masse de l'échantillon de tourbe au départ et à la fin de l'étude donne la quantité totale - évaluée en milligrammes - de matières humiques extraites et permet ainsi d'établir une échelle de correspondance entre les deux unités adoptées : le mg d'oxygène consommé et le mg de matières organiques. Notons que

la correspondance d'unités n'est qu'approximative ; en effet, les acides humiques constituent une famille d'acides organiques de formules chimiques voisines mais non identiques ; n'étant pas également solubles, ils ne sont pas rejetés simultanément, si bien que, pour une même concentration de matières humiques, la consommation en oxygène de l'effluent varie au cours de l'expérience.

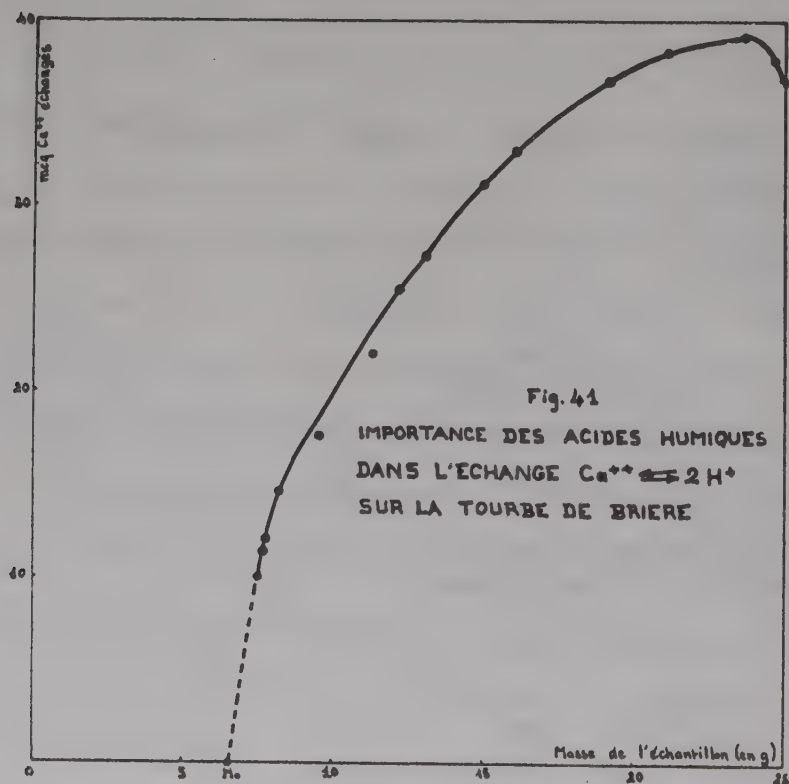
La concentration des solutions alcalines (soude et potasse) croît au cours de l'expérience : faible au début (0,1N), elle devient importante (10N) à la fin du lessivage de l'échantillon. Plus efficaces, les solutions de potasse sont utilisées pour achever l'extraction des acides humiques. La figure (39) exprime la quantité de matières humiques (en mg O_2 et en mg matières humiques) extraits de l'échantillon en fonction de la quantité d'ions OH^- écoulés (en méq OH^-).

Après chaque période de lessivage à la soude ou à la potasse, la capacité d'échange de l'échantillon est mesurée en cycle hydrogène. La tourbe, préalablement régénérée sous forme H^+ par l'acide chlorhydrique normal, est saturée par le chlorure de calcium en solution au centième normale. La figure (40) traduit la décroissance de la capacité d'échange, évaluée en méq Ca^{++} , de l'échantillon en fonction de la quantité de matières humiques rejetées. Il faut toutefois remarquer un léger accroissement du pouvoir d'échange de



l'échantillon après que celui-ci ait subi un premier lessivage à la soude déci-normale, ce qui indique que le rinçage à la soude diluée permet aux ions Ca^{++} de pénétrer plus profondément dans la masse de la tourbe.

Enfin, la figure (41) représente les variations du pouvoir d'échange en fonction de la masse de l'échantillon, celle-ci étant calculée comme différence de la masse initiale (25 g) et de la masse de matières humiques extraites.



La courbe traduit l'existence d'une masse inerte M_0 - environ 25 % de la masse initiale - n'intervenant pas dans l'échange.

L'étude précédente démontre ainsi le rôle actif joué par les acides humiques dans l'échange ionique constaté sur la tourbe. Ces acides comportent des groupes fonctionnels COOH , si bien que la tourbe se rattache aux échangeurs carboxyliques. Bel'kevich et Chistova [33] ont montré que la sulfonation permet également de fixer des groupes fonctionnels SO_3H sur les acides organiques, améliorant ainsi la capacité d'échange de la tourbe. Par contre, la carbonisation à 300°C détruit les acides humiques; le pouvoir d'échange de la tourbe devient pratiquement nul et ne peut être restitué par sulfonation.

DOSAGES DES ELEMENTS MINERAUX DANS LA TOURBE A L'ETAT NATUREL

Cette étude permet de fixer le pouvoir effectif d'échange cationique ainsi que la composition minérale, à l'état naturel, des variétés de tourbes considérées.

Les mesures sont effectuées sur des échantillons de 10 g de tourbe préalablement broyée et tamisée (diamètres des grains compris entre 0,45 mm et 1,05 mm) puis desséchée à l'étuve (24 heures à 115°C).

Deux méthodes de dosage sont utilisées afin de déterminer la quantité d'éléments minéraux contenus dans la tourbe naturelle. Dans un premier procédé, ces éléments

(Ca, Mg,...) sont rejetés de la tourbe par l'acide chlorhydrique puis dosés dans les solutions recueillies. Le second procédé consiste à doser les cations en solution chlorhydrique après carbonisation totale de la tourbe.

Premier procédé

L'échantillon de 10 g de tourbe sèche, utilisé en colonne, est régénéré sous sa forme hydrogène par 250 cm³ d'une solution normale d'acide chlorhydrique. L'analyse qualitative de l'effluent réalisée au spectrophotomètre, indique la présence dans la solution recueillie d'ions calcium, magnésium, fer, sodium et potassium, tandis que l'analyse quantitative permet de calculer la quantité de ces éléments rejetés par gramme de tourbe sèche.

Eléments dosés	Tourbe de Brière	Tourbe de Baupré (Section 20).	Tourbe de Baupré (Section 73)
Calcium	0,48 méq Ca/g 9,6 kg Ca/tonne	1,48 méq Ca/g 29,6 kg Ca/tonne	1,19 méq Ca/g 23,8 kg Ca/tonne
Magnésium	0,74 méq Mg/g 8,9 kg Mg/tonne	0,31 méq Mg/g 3,7 kg Mg/tonne	0,19 méq Mg/g 2,3 kg Mg/tonne
Fer (Fe ⁺⁺⁺)	0,04 méq Fe/g 0,75 kg Fe/tonne		0,53 méq Fe/g 9,9 kg Fe/tonne
Sodium	0,04 méq Na/g 0,92 kg Na/tonne	0,006 méq Na/g 0,14 kg Na/tonne	0,04 méq Na/g 0,92 kg Na/tonne
Potassium	0,01 méq K/g 0,39 kg K/tonne	0,002 méq K/g 0,08 kg K/tonne	0,007 méq K/g 0,28 Kg K/tonne

Le tableau précédent exprime les résultats obtenus (en méq par gramme et en kg par tonne de tourbe) pour la tourbe de Brière et la tourbe de Bauppte (Sections 20 et 73).

Second procédé

La destruction totale des matières organiques de la tourbe est obtenue par carbonisation à 800°C. L'échantillon est maintenu à cette température pendant deux heures dans un four chauffé par résistances électriques.

Les métaux contenus dans la tourbe sont transformés en leurs oxydes : le résidu de carbonisation est un mélange de particules blanchâtres (chaux vive CaO et magnésie MgO) et de particules rougeâtres (oxyde ferrique Fe_2O_3).

Les métaux sont dosés en solution sous leur forme chlorures. Le résidu résultant de la carbonisation de 10 g de tourbe sèche est dissous dans 250 cm³ ClH N.

Les résultats des dosages effectués suivant ce procédé sur les tourbes de Brière et de Bauppte sont exprimés dans le tableau ci-après.

Eléments dosés	Tourbe de Brière	Tourbe de Bauppte (Section 20)	Tourbe de Bauppte (Section 73)
Calcium	0,45 méq Ca/g 9,0 kg Ca/tonne	1,50 méq Ca/g 30,0 kg Ca/tonne	1,15 méq Ca/g 23,0 kg Ca/tonne
Magnésium	0,68 méq Mg/g 8,1 kg Mg/tonne	0,25 méq Mg/g 3,0 kg Mg/tonne	0,26 méq Mg/g 3,1 kg Mg/tonne
Fer (Fe^{+++})	0,045 méq Fe/g 0,83 kg Fe/tonne	0,57 méq Fe/g 10,6 kg Fe/tonne	0,50 méq Fe/g 9,4 kg Fe/tonne
Sodium, Potassium	traces	traces	traces

Aux erreurs d'expériences et de mesures près, les résultats obtenus par les deux méthodes peuvent être considérés comme identiques. Autrement dit, le rinçage par ClH N déplace la totalité des métaux (Ca, Mg, Fe, ...) renfermés dans la tourbe naturelle.

Nous adopterons les valeurs moyennes suivantes comme teneurs en éléments minéraux des tourbes de Brière et de Baupte.

Eléments considérés	Tourbe de Brière	Tourbe de Baupte
Calcium	9,5 kg Ca/tonne	27 kg Ca/tonne
Magnésium	8,5 kg Mg/tonne	3 kg Mg/tonne
Fer	0,8 kg Fe/tonne	10 kg Fe/tonne
Sodium	0,9 kg Na/tonne	0,5kg Na/tonne
Potassium	0,4 kg K/tonne	0,1kg K/tonne

Le tableau montre que la tourbe de Baupte est riche en calcium et en fer, tandis que la tourbe de Brière contient des quantités notables de magnésium.

La régénération par l'acide chlorhydrique en solution permet d'extraire tous les éléments minéraux (alcalins, alcalino-terreux, fer, ...) de la tourbe naturelle et de les remplacer par des ions H^+ échangeables. La méthode fixe ainsi les quantités de sodium, potassium, calcium, magnésium, fer, ... disponibles dans la tourbe, à l'état naturel, et susceptibles d'être libérés dans les sols par des phénomènes d'échange ionique.

ADDITIFS ET ERRATA

p.11-dernière ligne- p.12-première ligne

... en milieu alcalin, dont le pH est porté à 10 environ par addition de soude. ...

p.28-tableau

Le diamètre $d=0,693$ mm est la moyenne pondérée, déterminée par le calcul, des diamètres des grains de résine qui passent à travers le tamis de vide de maille 0,82mm et qui sont retenus par le tamis de vide de maille 0,585mm

p.29-tableau

$\Delta d=0,1$ mm est explicité par la figure 9 p.25

p.31-première ligne

Le chiffre 1,095 est ainsi obtenu:

$$3\sqrt{\frac{h' (20\% \text{ eau})}{h' (\text{sec})}} = 3\sqrt{1,312} = 1,095$$

p.37-20^e, 21^e, 22^e lignes

... il en résulte que la vitesse de fixation de l'ion B^+ sur la résine et de rejet de l'ion A^+ dans la solution est pratiquement déterminée par la vitesse de diffusion de l'ion le plus lent dans la résine.

p.38-7^e ligne

... "l'aire A totale d'échange"...

p.41-8^e ligne

Les résultats formulés par (15) peuvent être comparés à ceux obtenus par ...

p.52-dernier paragraphe- p.53-lignes 1 à 8

-2- Pour un même équilibre et pour une même quantité de régénérant utilisé en solutions à des concentrations variant de 5 à 15 %, l'expérience indique un faible accroissement de k avec la concentration; ainsi la régénération des échantillons de Dowex 50 par 9 g ClNa (ou 154 méq Na^+ en solution) donne:

$$\begin{aligned} k &= 0,152 \text{ avec ClNa à } 5 \% \\ k &= 0,173 \text{ avec ClNa à } 10 \% \\ k &= 0,175 \text{ avec ClNa à } 15 \% \end{aligned}$$

L'expérience montre d'autre part que k varie légèrement avec la quantité de régénérant utilisé.

-3- Compte tenu des approximations expérimentales, ces variations sont suffisamment faibles pour que l'on puisse considérer k comme une constante pour un équilibre déterminé.

p.64 -1^{ère} et 2^e lignes

La concentration d'ions F^- échangés est déterminée par la mesure de la concentration d'ions OH^- rejetés dans l'effluent, la méthode étant applicable car le phénomène d'adsorption ne se superpose pas au phénomène d'échange dans le cas des fluorures, comme le confirment les courbes de la figure 22.

p.77-dernière ligne

... d'origine végétale ...

p.79 -2^e, 3^e lignes

... d'un noircissement très prononcé du Dowex 50, qui est accentué par la forme Ca^{++} de la résine. ...

R E F E R E N C E S

- 1 THOMSON (H.) - J. Royal Agr. Soc. Engl., 1850, 11, 38
- 2 WAY (T.) - J. Royal Agr. Soc. Engl., 1852, 13, 123
- 3 GANS (R.) - Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt, 1905,
26, 179-180 et 1906, 27, 63.
Centre Minéral. Géol. Pal., 1913, 22,
728-741
Br. All., 1906, 197 111
Br. U.S.A., 1909, 914 405 et 943 535 et
1905, 1 131 503
- 4 HELFFERICH (F.) - Angew. Chem. Dtsch., 1956, 68, n° 22, 693-98
- 5 DICKEL (G.) - Chim. Phys. et Phys. Chim. Biolog., Fr.,
1958, 55, n° 4, 269-272
- 6 TODES (O.M.) et RACHINSKIJ (V.V.) -
Zh. Fiz. Khim. S.S.S.R. 1955, 29, n° 9
1591-1600
Zh. Fiz. Khim. S.S.S.R. 1956, 30, n° 2
407-416
Zh. Fiz. Khim. S.S.S.R. 1957, 31, n° 2
444-451
- 7 PLESSET (M.S.) et FRANKLIN (J.N.) -
J. Chem. Phys. U.S.A., 1958, 29, n° 5
1064-1069
- 8 AMERICAN WATER WORKS As. -
Cebedeau, 1959, n° 106, 255-266
- 9 GILLILAND (E.R.) et BADDOUR (R.F.) -
Industr. Engng. Chem. U.S.A., 1953, 45, n° 2
330-337

- 10 ANDONIAN (M.D.) et SJENITZER (F.) -
- Industr. Engng. Chem. U.S.A., 1953, 45, N°2
330-337
- 11 BACHELART (A.) - Cebedeau, 1959, n° 99, 75-79
- 12 LECLERC (E.) et SAMUEL (T.) -
- Cebedeau (trimestr.) 1954, n°26, 226-228
et 1956, n°31, 23-25
- 13 AVESTON (J.) et EVEREST (D.A.) -
Chemie and Industry, GB., 1957, n°37,
1238-1239
- 14 SANSONI (B.) - Angew. Chem. Dstch. 1961, 73, n°14, 493
- 15 AMBER HI LITE - Cebedeau, 1957, n° 77, Sup.3, 2
- 16 FRISCH (N.W.) et KUNIN (R.) -
Journ. Water Works As., 1960, 52, n° 7
875-887
Journ. Appl. Chem. 1959, 9, n°7, 352-359
- 17 BACHELART (A.) - Chimie et Industrie, 78, n°3, 198-205
- 18 RICHTER (A.) - La Tech. de l'Eau et de l'Assain., 1961,
n° 177, 41-48
- 19 BLASIUS (E.), PITTACK (H.) et NEGWER (M.) -
Angew. Chem. Dtsch, 1956, 68, n°21, 671-677
- 20 GRUBHOFFER (N.) - Die Makrom. Chem. Dstch, 1959, 30, n°2-3,
96-108
- 21 HOFMANN (U.) - Angew. Chem. Dtsch, 1958, 70, n°15, 471
- 22 SCHELL (W.R.) et JORDAN (J.V.) -
Plant and Soil, Netherl., 1959, 10, n° 5
303-318
Amer. Chem. Soc., 132nd Meetg, Abstr.
Papers, Sept. 1957, 2
- 23 TAMERS (M.A.) et THOMAS (H.C.) -
J. Phys. Chem., U.S.A., 1960, 64, n°1, 29-32
- 24 WEISS (A.) - Z. Anorg. Allg. Chem. Dstch., 1959, 299,
n° 1-2, 92-120

- 25 BOUCHETAL DE LA ROCHE et PEROT (G.)-
- Bul. Soc. Chim. Fr., 1953, n°3, 307-309
- 26 HEAD (A.J.), KEMBER (N.F.), MILLER (R.P.) et WELLS (R.A.)
- J. Chem. GB., 1958, Oct., 3418-3425
- 27 MIYAKE (S.) - J. Chem. Jap. Industr. Chem. Sect., 1958,
61, n°4, 444-447
- 28 MONGAR (J.L.) et WASSERMANN (A.)
- Discuss. Faraday Soc., GB., 1949, n° 7,
118-123
- 29 BALVANT RAI PURI, GURCHARAN SINGH, LEKJ RAJ SHARMA
- J. Sci. Industr. Res., India, 1958, 17B,
n° 5, 188-189
- 30 LIEBKNECHT (O.)- U.S. Patents, 1940, Feb. 20, 2 191 060
et 1940, June 25, 2 206 007
- 31 SMIT (P.) - U.S. Patents, 1940, Feb. 20, 2 191 063
et 1940, June 25, 2 205 635
- 32 DAWSON (J.E.), DANIELSON (R.E.) et CAMERON (D.M.)
- Soil Sci. Amer. Proc. 1950, 15, 292-297
- 33 BEL'KEVICH (P.I.) et CHISTOVA (L.R.)
- Akad. Nauk. Belorussk. S.S.R. Trudy Inst.
Torfa, 1957, 6, 130-165
- 34 BURKAT (S.E.) - Ukrain. Khim. Zh., 1953, 19, n°5, 562-566
- 35 FISCHER (F.) et FUCHS (W.)
- Brennstoff. Chem. 1927, 291
- 36 BORROWMAN (G.) - Br. U.S.A., 1931, 1 793 670
Br. U.S.A., 1935, 1 994 682
- 37 KUCZYNSKI (W.) et RAMLAU (L.)
- Roczn. Chem. Polska, 1955, 29, n°1, 133-134

A N N E X E

TABLEAU DES PRINCIPALES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

A) ECHANGEURS DE CATIONS

Désignation commerciale	Origine	Type	Capacité totale d'échange	
			en milliéquivalents par gramme (méq/g)	en milliéquivalents par cm ³ (méq/cm ³)
Amberlite IR 100	A	phénol-sulfonique	1,75	0,65
Amberlite IR 105	A	phénol-sulfonique	2,7	1,0
Amberlite IR 112	A	sulfonique poreuse	4,5	1,4
Amberlite IR 120	A	sulfonique	4,2	2,15
Amberlite IRC 50	A	carboxylique	10	4,2
Dowex 30	B	phénol-sulfonique	4,0	1,35
Dowex 50	B	sulfonique	4,25	2,2
Duolite C 3	C	phénol-sulfonique	3,25	1,0
Duolite CS 100	C	carboxylique	3,85	1,11
Permutite Q	D	sulfonique	4,9	2,3
Permutite H 70	D	carboxylique	8,2	3,7
Permutite 216	D	carboxylique	5,3	1,7
Wofatite C	E	carboxylique	7,0	2,5
Wofatite K	E	phénol-sulfonique	2,5	1,0
Wofatite KSB	E	phénol-sulfonique	2,45	0,9

Désignation commerciale	Origine	Type	Capacité totale d'échange	
			en milliéquivalents par gramme (méq/g)	en milliéquivalents par cm^3 (méq/ cm^3)
Wofatite P	E	phénol-sulfonique	1,35	0,53
Lewatite KS	G	phénol-sulfonique	3,0	1,2
Lewatite PN	G	phénol-sulfonique	1,9	0,9
Lewatite C	G	carboxylique	5,0	1,6
Zeo-Karb	D	charbon sulfoné	1,62	0,6
Zeo-Rex	D	phénol-sulfonique	2,7	0,89
Ionac C 200	F	phénol-sulfonique	2,7	0,81
Allasion CS	H	sulfonique		

B) ECHANGEURS D'ANIONS

Désignation commerciale	Origine	Type	Capacité totale d'échange	
			en milliéquivalents par gramme (méq/g)	en milliéquivalents par cm^3 (méq/ cm^3)
Amberlite IR 4B	A	Basique faible	10	2,5
Amberlite IR 45	A	Basique faible	5,5	2,0
Amberlite IRA400	A	Base forte	2,3	1,0
Amberlite IRA410	A	Base forte	3,0	1,1

Désignation commerciale	Origine	Type	Capacité totale d'échange	
			en milliéquivalents par gramme (méq/g)	en milliéquivalents par cm ³ (méq/cm ³)
Dowex 1(Nalcite SBR)	B	Base forte	2,5	1,1
Dowex 2(Nalcite SAR)	B	Base forte	2,5	1,1
Dowex 3(Nalcite NBR)	B	Basique faible	6,0	2,7
Déacidite	D	Basique faible	9,3	1,5
Duolite A2	C	Basique faible	7,0	1,2
Duolite A3	C	Basique faible	6,8	1,1
Duolite A4	C	Base forte	--	--
Wofatite M	E	Basique faible	7,0	1,2
Ionac A 300	F	Base moyenne	7,4	1,5
Permutite S	D	Base forte	3,3	1,1
Lewatite M	G	Basique faible	3,5	1,7
Lewatite MI	G	Base moyenne	10,2	2,7
Allasion AS	H	Base forte	--	--

Origine des résines

A : Rohm and Haas C°, Philadelphia (Pa.), USA

B : Dow Chemical C°, Midland (Mich.), USA

C : The Chemical Process, 58 Sutterst, San Francisco (Cal.), USA

D : The Permutit C°, 330 West 42nd St., New-York (N.-Y.), USA

E : I.G. Farbenindustrie, Walfen, Allemagne

F : American Cyanamid C°, New-York (N.-Y.), USA

G : Farbenfabriken Bayer Leverkusen, Bayerwerk, Allemagne

H : Prosim-Acfi, 107, rue Edith Cavell, Vitry-sur-Seine, France

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté :

PROCEDES DE DEMINERALISATION DES EAUX SALEES

VU :

*Le Directeur de la Thèse
Président du Jury*

J.M. DUNOYER

VU et APPROUVE :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

G. BRILLOUET

VU et PERMIS d'IMPRIMER

NANTES, le 18 NOV. 1964

Le Recteur de l'Académie de Nantes :

M. SCHMITT

